

# Variation of the Characteristic Frequency of Dielectric Dispersion under the Effect of Adsorption Oscillations of Ions

N. I. Zharkikh\* and I. A. Razilov\*\*

\* *Institute of Biocolloid Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, ul. Frunze 85, Kiev-80, 252080 Ukraine*

\*\* *Dumanskii Institute of Colloid and Water Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,  
pr. Vernadskogo 42, Kiev-142, 252660 Ukraine*

Received November 23, 1995

**Abstract**—When counterions of several types are present in dispersion medium, the process of the concentration polarization of the double layer is accompanied by significant adsorption oscillations. These oscillations affect both the value of low-frequency limit of the suspension permittivity and the critical frequency of dispersion, which may either increase or decrease. Based on numerical calculations, the domains of parameters, where one or another behavior of critical frequency may occur, are determined; surprisingly close interrelation between the variation of low-frequency limit and the critical frequency is revealed and analyzed; preliminary conclusions about the most probable pattern of the effect of adsorption oscillations on the experimentally measured critical frequency are drawn.

## THE EFFECT OF ADSORPTION OSCILLATIONS ON DISPERSION OF PERMITTIVITY

In [1, 2] attention was first focused on the significant role of adsorption oscillations during the concentration polarization of the double layer of colloidal particles. These oscillations are manifested when electrolyte solution contains three or more types of ions, which is quite characteristic in real situations. A simple analytical formula for the low-frequency limit of the contribution of dispersed phase  $\Delta\epsilon(0)$  to the suspension permittivity was derived in [1]. The possibility of a substantial increase in  $\Delta\epsilon(0)$  under the effect of mutual enhancement of the adsorption oscillations of common and admixture counterions was also demonstrated [1]. An increase occurs up to the highest possible (for binary solution) value of  $\Delta\epsilon_{\max} = \frac{9}{16} p\epsilon(\kappa a)^2$  or to even larger values. The ability of adsorption oscillations to provide the inequality  $\Delta\epsilon(0) > \Delta\epsilon_{\max}$  enables us to qualitatively explain some experimental data [3–5].

The adsorption oscillations affect not only the low-frequency limit; as shown in [2], they can significantly

influence frequency dependence  $\Delta\epsilon(\omega)$  as well. This effect may be exhibited in a different manner. We will demonstrate the situation for the case of three-ion electrolyte containing two types of counterions with equal valency (one of these ions may be an admixture ion) and one type of coion. Denote partial polarization criteria for counterions of types 1 and 2 through  $R_1$  and  $R_2$ , and diffusion coefficients through  $D_1$  and  $D_2$ .<sup>1</sup> Three cases may then be singled out which are characterized by different manifestations of adsorption oscillations (table).

A simple analytical expression derived in [1] unambiguously solved the problem of the effect of adsorption oscillations on  $\Delta\epsilon(0)$ . At the same time, the effect of these oscillations on frequency dependence  $\Delta\epsilon(\omega)$  to a significant degree remains unresolved. This problem was treated in [2], where the effect of adsorption oscillations on critical frequency  $\omega_{cr}$  was investigated. The critical frequency was determined from the condition:

$$\Delta\epsilon(\omega_{cr}) = \frac{1}{2}\Delta\epsilon(0). \quad (1)$$

Based on numerical solution of corresponding equations, the  $\Delta\epsilon(\omega)$  curves were plotted for several sets of parameters ( $R_1$ ,  $R_2$ , and  $R_\Gamma$ , where  $R_\Gamma$  is the criterion characterizing the role of adsorption oscillations). It was concluded that for the diversity of parameters under consideration the increased role of adsorption oscillations results in a certain decrease in critical frequency.

<sup>1</sup> Definitions of the values of  $R_1$ ,  $R_2$ , and  $R_\Gamma$  and formulas for their calculations are reported in [1–2].

Character of the effect of adsorption oscillations as dependent on the parameters of a system (according to [1, 2])

Criterion	$D_1 \approx D_2$	$D_1 \neq D_2$
$R_1 \approx R_2$	The effect is negligible	The effect on critical frequency is only possible
$R_1 \neq R_2$	The effect on both low-frequency limit and critical frequency	



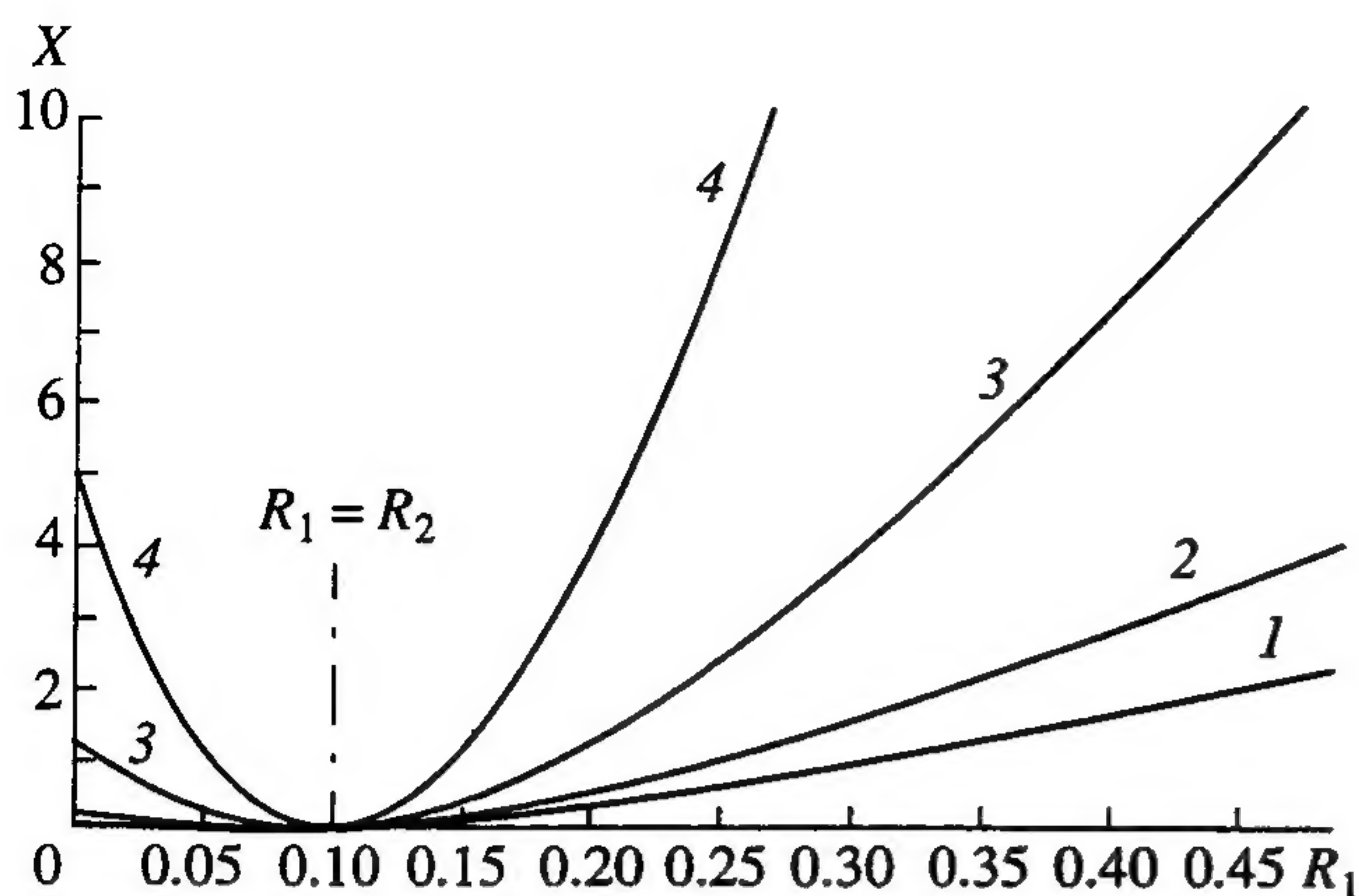


Fig. 1. Dependence of the value of  $X$  on the polarization criterion  $R_1$  for the following set of parameters:  $R_2 = (1) 0.5$ ; (2) 2; (3) 8; (4) 32;  $R_2 = 0.1$ ;  $C_{01}/C_{02} = 0.1$ .

In this work, we proceed to study the effect of adsorption oscillations on permittivity using the procedure, system of equations, and software for numerical calculations reported in [2]. Therefore, following [1, 2], we confine ourselves to the case where  $D_2$  equals diffusion coefficient  $D$  of coions and all of the ions are monovalent. Calculations performed in a wide range of possible values of  $D_1/D$  ratio and parameters  $R_1$ ,  $R_2$ , and  $R_T$  allow us to draw some general conclusions on the effect of adsorption oscillations on critical frequency, which substantially supplement the results and data reported in [2].

#### THE EFFECT OF ADSORPTION OSCILLATIONS ON $\Delta\epsilon(0)$ AS A MEASURE OF THEIR POSSIBLE EFFECT ON CRITICAL FREQUENCY

Above all, we should find a method for measurement and comparison of the effect of adsorption oscillations on  $\Delta\epsilon(0)$  and  $\omega_{cr}$ . To do this, we introduce the following values:

$$X = \frac{\Delta\epsilon(0)}{\Delta\epsilon(0)|_{C_{01}=0}} - 1, \quad (2)$$

$$Z = \frac{\omega_{cr}}{\omega_{cr}|_{C_{01}=0}}, \quad (3)$$

where  $C_{01}$  and  $C_{02}$  are the partial equilibrium concentrations of counterions of type 1 and 2, respectively. Negligible adsorption oscillations correspond to the case of  $C_{01}$  (binary electrolyte). Therefore, value  $X$  is the normalized contribution of adsorption oscillations to the low-frequency limit of permittivity [measure of the effect of adsorption oscillations on  $\Delta\epsilon(0)$ ].<sup>2</sup> Value  $Z$  is the normalized critical frequency.

<sup>2</sup> Strictly speaking, the value of  $X$  thus introduced is also affected by the tangential transfer of the admixture counterions of type 1 over the double layer; however, this contribution is usually small compared to that of adsorption oscillations.

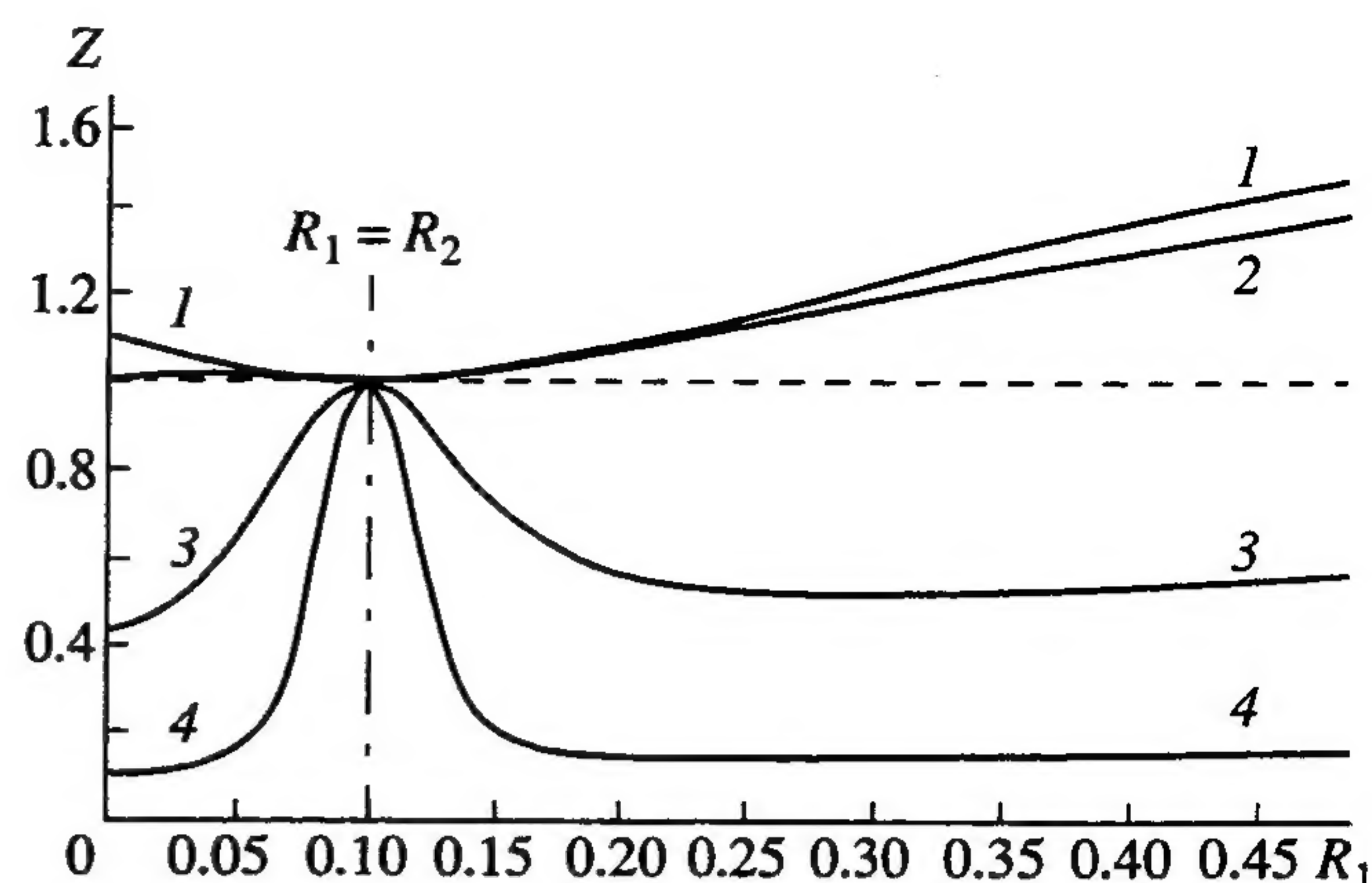


Fig. 2. Dependence of the value of  $Z$  on the polarization criterion  $R_1$  for the same set of parameters as in Fig. 1.  $D_1/D = 1$ .

The effect of adsorption oscillations on  $\Delta\epsilon(0)$  depicted in Fig. 1 was shown [1] to depend on the value of the  $D_1/D$  ratio and it vanishes at  $R_1 = R_2$ .

At  $D_1 = D$ , the effect of adsorption oscillations on  $\Delta\epsilon(0)$  and  $\omega_{cr}$  occurs due to one and the same summand in the initial system of equations written in [2]. This summand vanishes at  $R_1 = R_2$ . Hence, at  $R_1 = R_2$  the effect of adsorption oscillations on  $\omega_{cr}$  is negligible (all curves are intersected at one point  $Z = 1$ ).

Thus, as might be expected, at  $D_1 = D$  the value of  $X$  may be used not only as a measure of the effect of adsorption oscillations on  $\Delta\epsilon(0)$  but also for a preliminary estimation of the degree of the effect of adsorption oscillations on  $\omega_{cr}$ : negligible deviation of  $Z$  from unity corresponds to negligible value of  $X$ . A noticeable effect of adsorption oscillations on critical frequency is possible only at fairly large values of  $X$ .

For  $D_1 \neq D$ , we expected a basically different effect of adsorption oscillations on critical frequency since, in this case, the additional summand enters the initial system of equations. This summand is fairly large at frequencies of  $\omega > D/a^2$ , where  $a$  is the particle radius. However, even for very different values of  $D_1$  and  $D$  we failed to find a single set of parameters that would markedly affect the dependence of  $\omega_{cr}|_{R_1=R_2}$  on the normalized amplitude of adsorption oscillations  $R_T$ . Figures 3 and 4 demonstrate the typical situation: all of the  $Z(R_1)$  curves are intersected in the point  $R_1 = R_2$  corresponding to  $X = 0$ . Slight deviation of the intersection point to the range of higher frequencies ( $Z > 1$  at  $R_1 = R_2$ , Fig. 3) at  $D_1 > D$  and to the range of lower frequencies ( $Z < 1$  at  $R_1 = R_2$ , Fig. 4) at  $D_1 < D$  is related to the appearance of a certain amount of more or less mobile ions in a solution. This phenomenon does not merit a special study.

These results are indicative of unexpectedly close interrelation between the effect of adsorption oscillations on the low-frequency limit of permittivity and



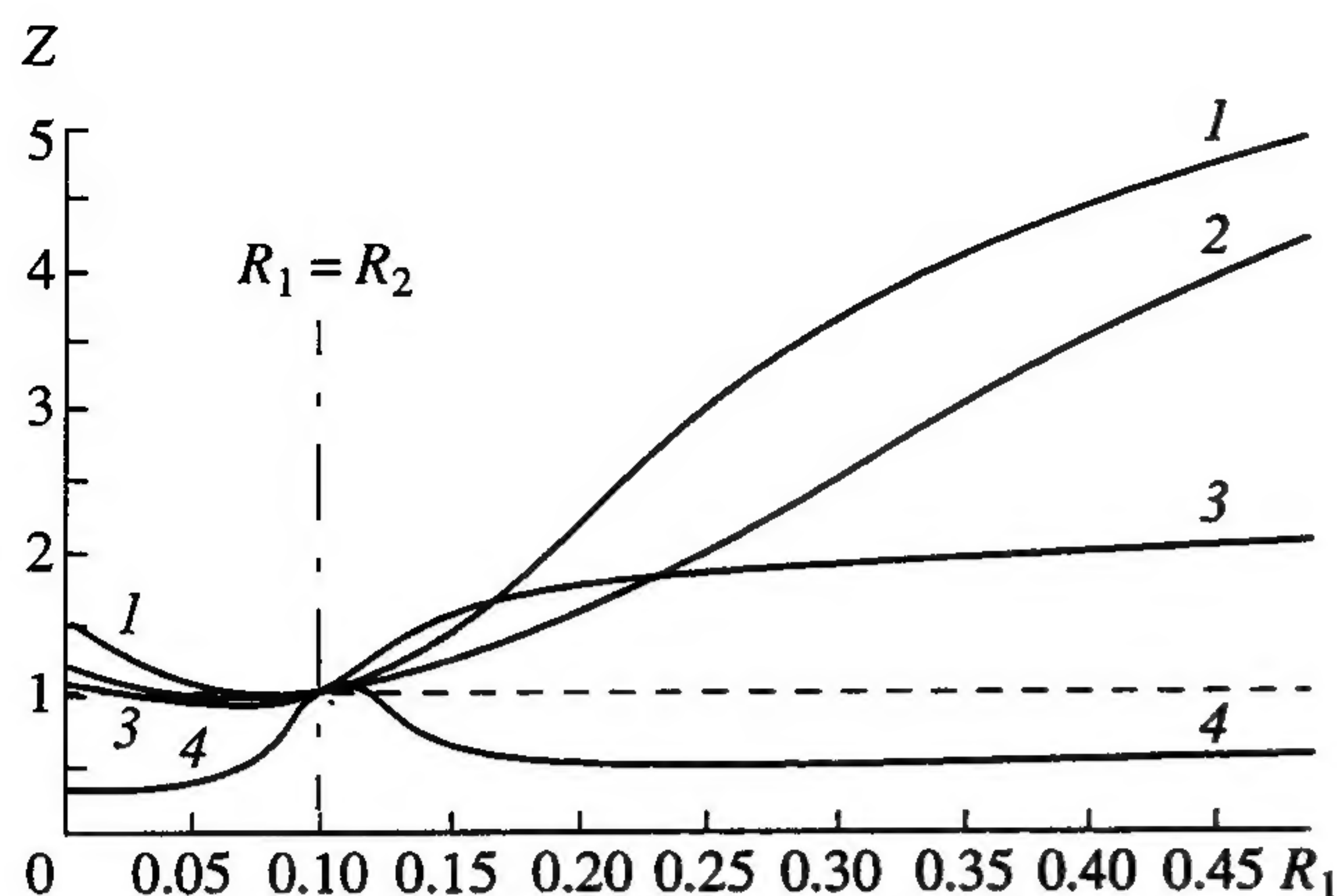


Fig. 3. Dependence of the value of  $Z$  on the polarization criterion  $R_1$  for the same set of parameters as in Fig. 1.  $D_1/D = 5$ .

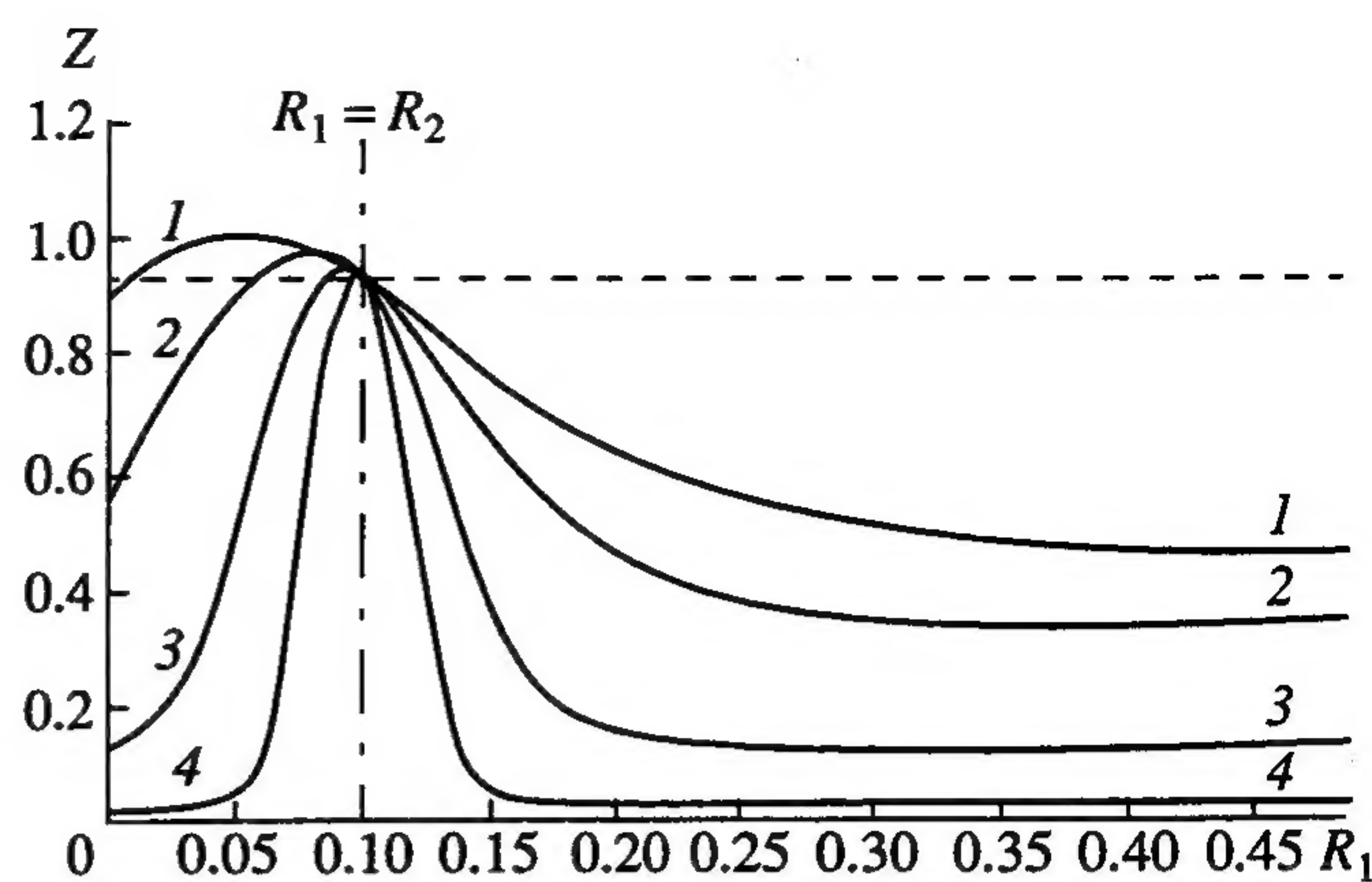


Fig. 4. Dependence of the value of  $Z$  on the polarization criterion  $R_1$  for the same set of parameters as in Fig. 1.  $D_1/D = 0.2$ .

their effect on  $\omega_{cr}$ . This interrelation is exhibited by the fact that at negligible effect of oscillations on  $\Delta\epsilon(0)$  (it is expressed mathematically by the condition  $|X| \ll 1$ ), the effect of adsorption oscillations on critical frequency is also negligible. Such a situation occurs even at  $D_1 > D$  when the ratio of diffusion coefficients favors the variation in critical frequency. Therefore, in the range of small  $X$  (this value is easily calculated by the formula reported in [1]) critical frequency, and consequently, the whole frequency dependence for the frequency range below critical value may be sought ignoring the adsorption oscillations (i.e., setting  $R_T = 0$ ).

### THE DEPENDENCE OF CRITICAL FREQUENCY ON THE AMPLITUDE OF ADSORPTION OSCILLATIONS

Based on analysis of the limited versatility of initial parameters, we concluded [2] that at  $D_1 = D$  the enhancement of adsorption oscillations (more precisely, an increase in  $R_T$  at fixed values of  $R_1$  and  $R_2$ ) leads to a monotonic decrease in critical frequency. In general, the adsorption oscillations may be enhanced by increasing parameter  $R_T$  (at the fixed values of  $R_1$  and  $R_2$ ) or absolute value of difference  $|R_1 - R_2|$  (at the fixed value of  $R_T$ ) [1].

At first glance, Fig. 2 confirms the conclusion drawn in [2]: as parameter  $R_T$  increases (i.e., when going from curve 1 to curves 2, 3, and 4), the critical frequency decreases. However, we focused our attention on the fact that for curves 1 and 2 (Fig. 2) critical frequency rises with an increase in the  $|R_1 - R_2|$  difference. This indicates that even at equal diffusion coefficients the enhancement of adsorption oscillations is capable of increasing (and not just decreasing) the critical frequency. This result made us study once again (and even more carefully) the dependence of the critical frequency on parameter  $R_T$ .

It appeared that a monotonic decrease in critical frequency with an increase in  $R_T$  is typical only for rather

large values of  $R_T$  (Fig. 5). At moderate and small values of these parameters the opposite situation is observed: an increase in frequency with increasing  $R_T$ . Therefore, the  $\omega_{cr}(R_T)$  dependences usually exhibit maxima (Fig. 5). The only exception is the case of  $R_1 = R_2$  when adsorption oscillations are negligible (curve 2).

At unequal diffusion coefficients and  $R_1 = R_2$  (Fig. 6, curve 2, and Fig. 7) parameter  $R_T$  also does not essentially affect the critical frequency, thus confirming once again the earlier conclusion on the close interrelation between the effect of adsorption oscillations on the suspension permittivity and their effect on  $\omega_{cr}$ . At  $R_1 = R_2$ , an increase in  $D_1$  leads to an increase in critical frequency as compared to the case of total absence of counterions of type 1 (value of  $Z > 1$  corresponds to curve 2, Fig. 6); a decrease in  $D_1$  results in a decrease in frequency as compared to the same limiting case (value of  $Z < 1$  corresponds to curve 2, Fig. 7). The other curves plotted in Fig. 6 ( $D_1 > D$ ) also lie above similar curves in Fig. 5 ( $D_1 = D$ ), whereas curves in Fig. 7 lie below the latter curves. However, even for much slower counterions of type 1 an increase in critical frequency (as compared to that for binary electrolyte, curve 4 in Fig. 7 in the range of moderate values of  $R_T$ ) is possible. For more mobile counterions of type 1 the critical frequency may be reduced in comparison to that for binary electrolyte (Fig. 6, curve 1 in the range of large values of  $R_T$ ).

### THE DEPENDENCE OF CRITICAL FREQUENCY ON DIFFUSION COEFFICIENTS OF COUNTERIONS

In three-ion electrolyte, the concentration polarization is determined by two different effective diffusion coefficients, one of which may be (at a not too high value of the  $C_{01}/C_{02}$  ratio) comparable with  $D_1$  and significantly differs from  $D_2 = D$ , thus affecting critical frequency. Consequently, this effect may be conve-



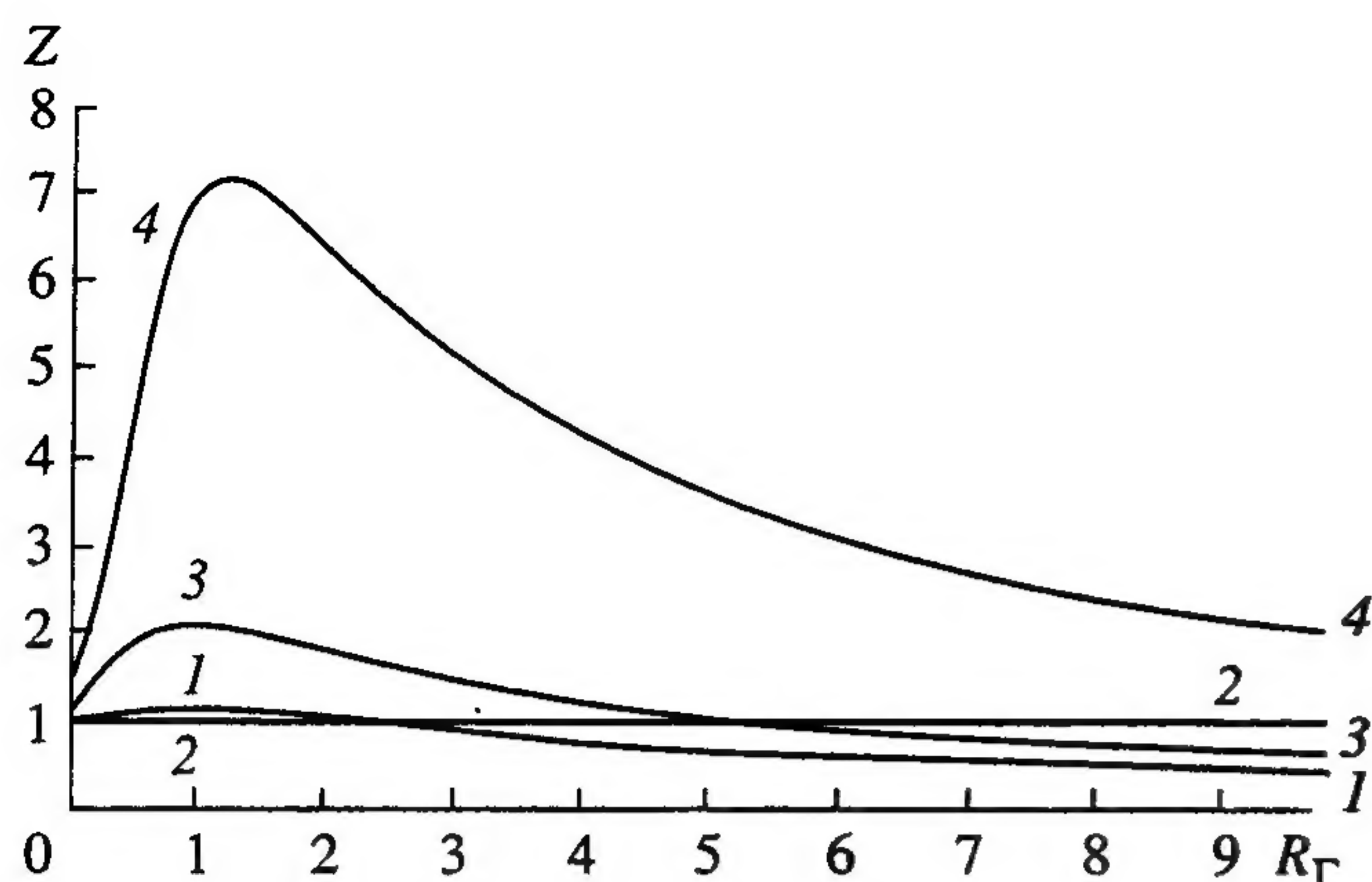


Fig. 5. Dependence of the value of  $Z$  on the criterion of adsorption oscillations  $R_T$  for the following set of parameters:  $R_1 = (1) 0.01$ ;  $(2) 0.1$ ;  $(3) 1$ ;  $(4) 10$ ;  $R_2 = 0.1$ ;  $C_{01}/C_{02} = 0.1$ ;  $D_1/D = 1$ .

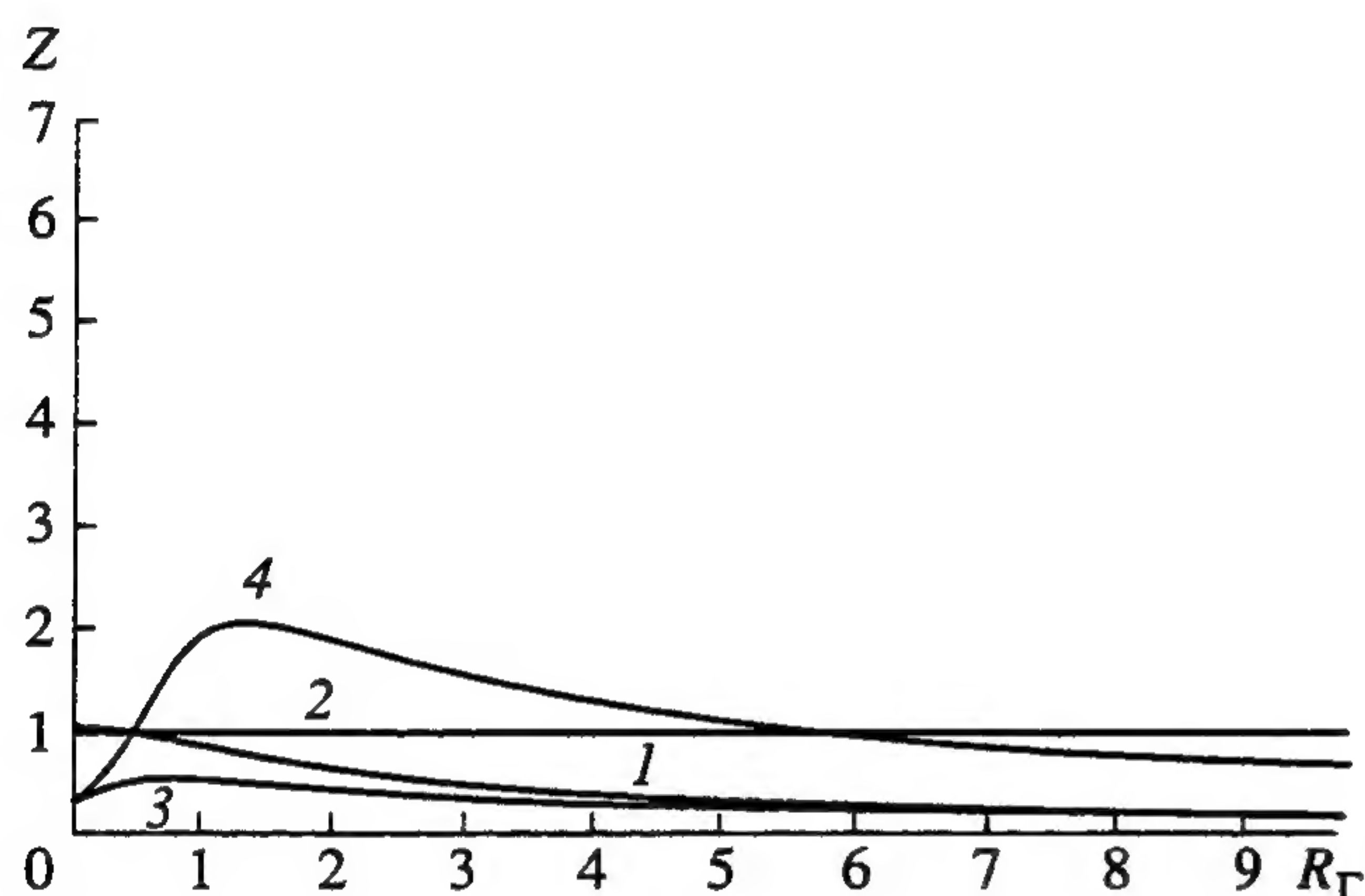


Fig. 7. Dependence of the value of  $Z$  on the criterion of adsorption oscillations  $R_T$  for the same set of parameters as in Fig. 5.  $D_1/D = 0.2$ .

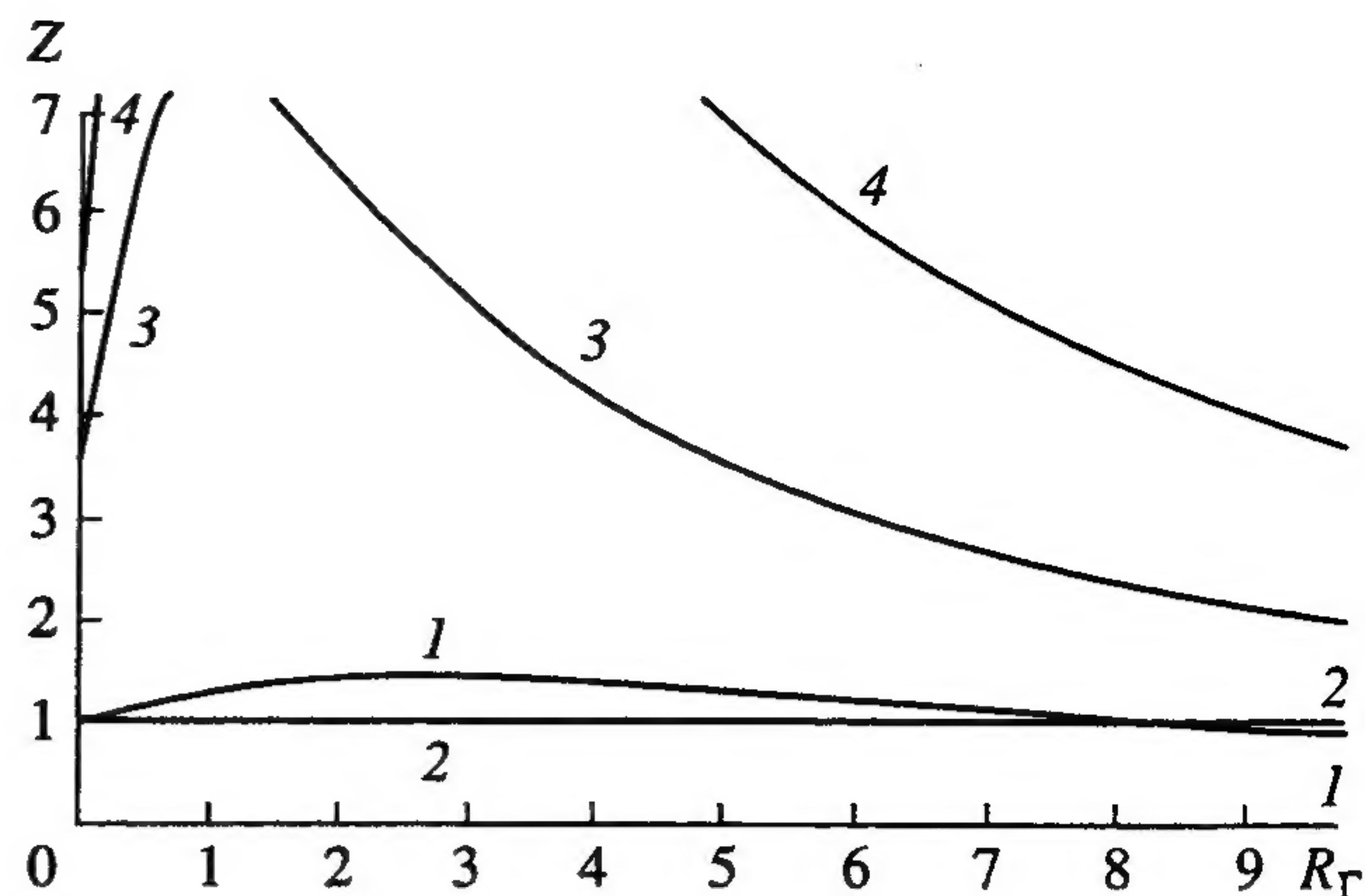


Fig. 6. Dependence of the value of  $Z$  on the criterion of adsorption oscillations  $R_T$  for the same set of parameters as in Fig. 5.  $D_1/D = 5$ .

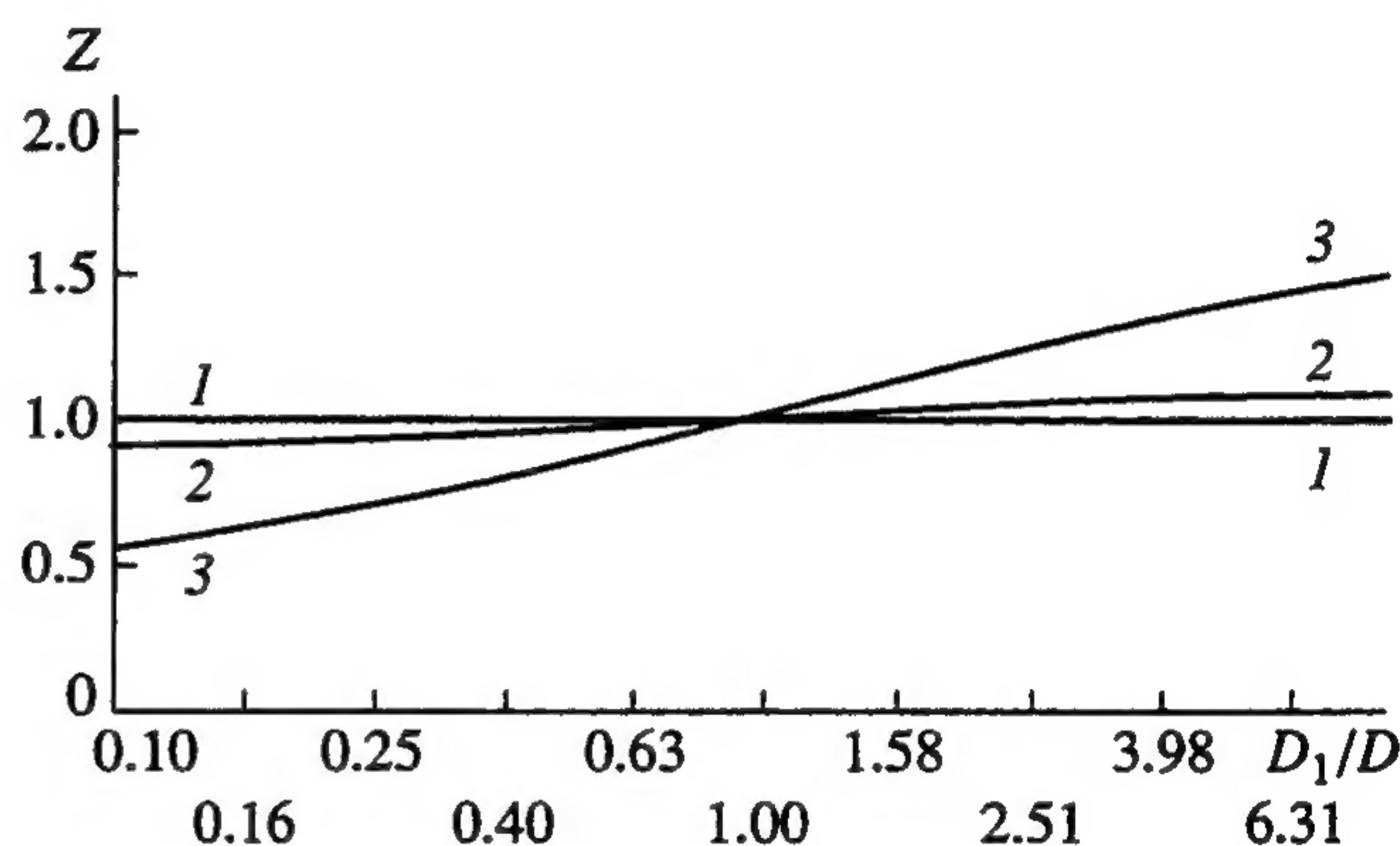


Fig. 8. Dependence of the value of  $Z$  on the ratio of diffusion coefficients  $D_1/D$ .  $R_1 = (1) 0.05$ ;  $(2) 0.1$ ;  $(3) 0.2$ ;  $R_2 = 0.1$ ;  $R_T = 0$ ;  $C_{01}/C_{02} = 0.1$ .

niently treated by studying the dependence of the critical frequency on the  $D_1/D$  ratio.

Figures 5–7 show the cases of sharply different polarization parameters  $R_1$  and  $R_2$  that most clearly demonstrate corresponding features of critical frequency. However, both  $R_1 \ll R_2$  and  $R_1 \gg R_2$  cases should be considered fairly occasional since such a ratio of criteria is possible at a very intensive tangential transfer of counterions (and only of one type) over the Stern layer.

To illustrate the effect of diffusion coefficient  $D_1$ , we chose the less exotic case of  $1/2 < R_1/R_2 < 2$ . This difference between polarization criteria is fairly small because at unequal diffusion coefficients even electroosmotic transfer of counterions over the diffusion part of the electrical double layer may provide such a distinction between  $R_1$  and  $R_2$ .

In order to set off just the effect of oscillations from the combined effects of surface flux of the counterions of type 1 and adsorption oscillations, we first excluded

them from consideration by assuming  $R_T = 0$  (Fig. 8). In this case, at  $R_1 = R_2$  an increase in the ratio of diffusion coefficients leads to an increase in critical frequency due to higher mobility of some counterions (Fig. 8, curve 2); however, this effect is small. For the case of  $R_1 < R_2$  this effect is even less pronounced (Fig. 8, curve 1) because charge transfer over the double layer by the counterions of type 1 decreases, and the effect of these ions on critical frequency is thus reduced. Naturally, at  $R_1 > R_2$  the role of counterions of type 1 and the effect of  $D_1$  on critical frequency are increased (Fig. 8, curve 3).

The combined effect of surface flux of ions of type 1 and adsorption oscillations at moderate value of  $R_T$  are demonstrated in Fig. 9. As shown earlier, in the case of  $R_1 = R_2$  both the low-frequency limit of permittivity and critical frequency are independent of  $R_T$ . Therefore, curves 2 in Figs. 8 and 9 virtually coincide. Curve 1 ( $R_1 < R_2$ ) in Fig. 9 differs from a similar curve in Fig. 8, thus indicating some effect of the adsorption oscilla-



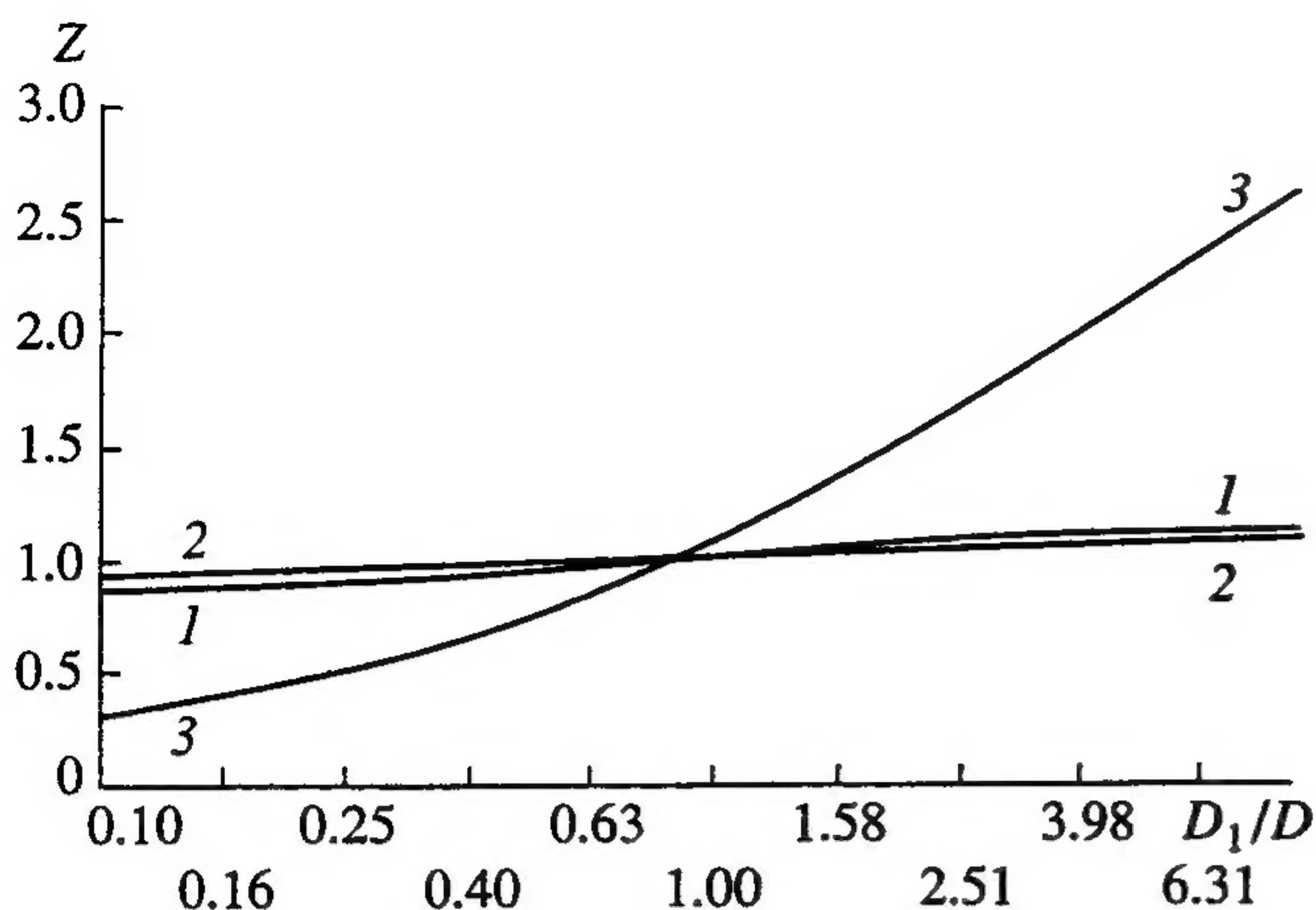


Fig. 9. Dependence of the value of  $Z$  on the ratio of diffusion coefficients  $D_1/D$  for the same set of parameters as in Fig. 8.  $R_\Gamma = 2$ .

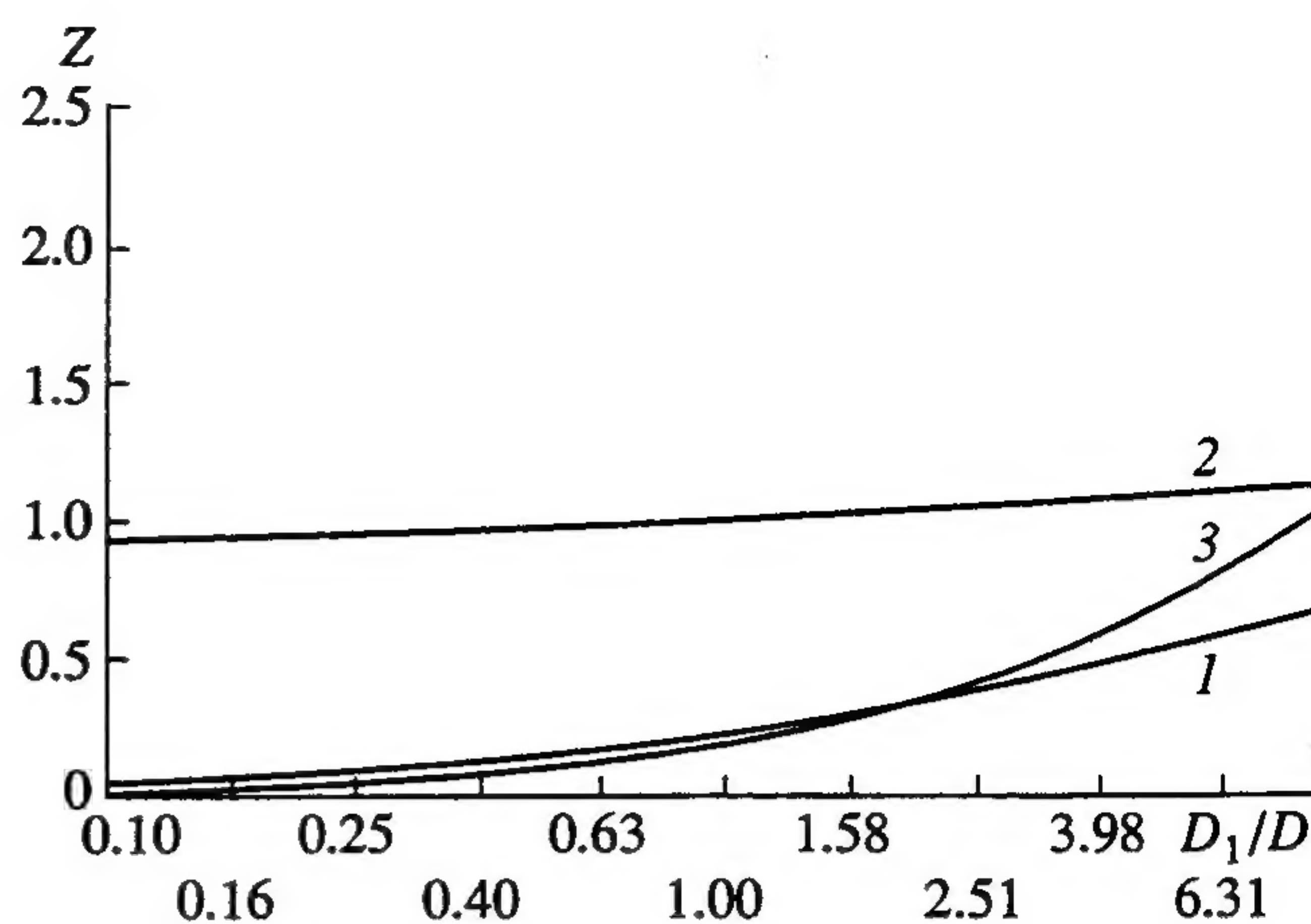


Fig. 10. Dependence of the value of  $Z$  on the ratio of diffusion coefficients  $D_1/D$  for the same set of parameters as in Fig. 8.  $R_\Gamma = 25$ .

tions. However, variation of critical frequency with an increase in diffusion coefficient  $D_1$  is still small. Adsorption oscillations strongly affect the dependence of critical frequency on diffusion coefficient  $D_1$  both for  $D_1 < D$  and  $D_1 > D$  only at  $R_1 > R_2$  (Fig. 9, curve 3).

The picture is changed at a large value of parameter  $R_\Gamma$  ( $R_\Gamma = 25$ , Fig. 10). For close values of polarization criteria (curve 2), critical frequency is virtually independent (as before) of the ratio of diffusion coefficients; however, at  $R_1 \neq R_2$  frequency substantially reduces to any value of  $D_1$ .

## CONCLUSION

The results of our numerical calculations (Figs. 1–10) and the conclusions drawn on their basis indicate that in a nonbinary electrolyte both low-frequency limit  $\Delta\epsilon(0)$  and the characteristic frequency of dielectric dispersion ( $\omega_{cr}$  was chosen as this parameter) depend on the adsorption oscillations of counterions.

At a fairly large effect of adsorption oscillations on  $\Delta\epsilon(0)$  one may also expect a marked effect of this parameter on  $\omega_{cr}$ .

At the same time, a fairly large effect of adsorption oscillations on  $\Delta\epsilon(0)$  (fairly large values of  $X$ ) is not always accompanied by a substantial variation of critical frequency. This situation is demonstrated, for example, by curve 3, Fig. 5, in the range of  $R_\Gamma \approx 5$ .

Both an increase or decrease in  $\omega_{cr}$  are possible in nonbinary electrolyte (as compared to binary electrolyte), depending on the quantitative characteristics of the double layer of a particle. The role of mobility of admixture counterions (role of  $D_1$ ) is large albeit not decisive. Contrary to intuitive expectations that addi-

tion of more mobile ions ( $D_1 > D$ ,  $C_{01} \neq 0$ ) must increase  $\omega_{cr}$  (as compared to the case of binary electrolyte,  $C_{01} = 0$ ), the effect of adsorption oscillations may result in a decrease in  $\omega_c$  (Fig. 10). Nonetheless, in most cases at  $D_1 > D$ ,  $\omega_c$  may either increase in comparison to binary electrolyte (Fig. 9, the right-hand part of curve 3) or slightly vary. Therefore, for aqueous solutions containing highly mobile admixture  $H^+$  or  $OH^-$  ions it is highly probable that the experimental characteristic frequency will either be larger than that expected for binary electrolyte or slightly affected by the adsorption oscillations.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the International Association for Assistance in Collaboration with the Scientists from the Former Soviet Union (INTAS, grant no. 93-5372) and International Science Foundation (grant no. UAF200).

## REFERENCES

1. Razilov, I.A., Zharkikh, N.I., and Dukhin, S.S., *Kolloidn. Zh.*, 1995, vol. 57, no. 5, p. 718.
2. Zharkikh, N.I., Razilov, I.A., and Dukhin, S.S., *Kolloidn. Zh.* (in press).
3. Sasaki, S., Ishikawa, A., and Hanai, T., *Biophys. Chem.*, 1981, vol. 14, no. 1, p. 45.
4. Lim, K.-H. and Franses, E.I., *J. Colloid Interface Sci.*, 1986, vol. 110, no. 1, p. 201.
5. Springer, M.M., Korteweg, A., and Lyklema, J., *J. Electroanal. Chem.*, 1983, vol. 153, p. 55.



УДК 541.18:537+541.183.24

# ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРНОЙ ЧАСТОТЫ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ДИСПЕРСИИ ПОД ВЛИЯНИЕМ КОЛЕБАНИЙ АДсорбЦИИ ИОНОВ

© 1996 г. Н. И. Жарких\*, И. А. Разилов\*\*

\* Институт биокolloидной химии НАН Украины

252080, Украина, Киев-80, ул. Фрунзе, 85

\*\* Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины

252660, Украина, Киев-142, пр. Вернадского, 42

Поступила в редакцию 23.11.95 г.

Когда в дисперсионной среде присутствуют несколько сортов противоионов, процесс концентрационной поляризации двойного слоя сопровождается значительными колебаниями адсорбции. Эти колебания влияют не только на величину низкочастотного предела диэлектрической проницаемости суспензии, но и на критическую частоту дисперсии, которая может как возрасти, так и снизиться. В статье на основании численных расчетов определены области параметров, в которых имеет место то или иное поведение критической частоты, выявлена и проанализирована неожиданно тесная связь между изменением низкочастотного предела и изменением критической частоты и сделаны предварительные выводы относительно наиболее вероятного характера влияния колебаний адсорбции на экспериментально определяемую критическую частоту.

## ВЛИЯНИЕ КОЛЕБАНИЙ АДсорбЦИИ НА ДИСПЕРСИЮ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

В работах [1, 2] впервые было обращено внимание на значительную роль колебаний адсорбции при концентрационной поляризации двойного слоя коллоидных частиц. Эти колебания проявляются, если раствор электролита содержит три или более сортов ионов, что весьма характерно для реальных ситуаций. В [1] была получена простая аналитическая формула для низкочастотного предела вклада дисперсной фазы  $\Delta\epsilon(0)$  в диэлектрическую проницаемость суспензии и продемонстрирована возможность значительно-го увеличения  $\Delta\epsilon(0)$  под влиянием взаимного усиления колебаний адсорбции обычных и примесных противоионов. Увеличение происходит вплоть до максимально возможного для бинарного раствора значения  $\Delta\epsilon_{\max} = \frac{9}{16} p\epsilon(ka)^2$  и даже до

более высоких значений. Способность колебаний адсорбции обеспечить неравенство  $\Delta\epsilon(0) > \Delta\epsilon_{\max}$

Характер влияния колебаний адсорбции в зависимости от параметров системы по результатам [1, 2]

Критерий	$D_1 \approx D_2$	$D_1 \neq D_2$
$R_1 \approx R_2$	Влияние пренебрежимо мало	Возможно влияние только на критическую частоту
$R_1 \neq R_2$	Есть влияние и на низкочастотный предел, и на критическую частоту	

позволила качественно объяснить некоторые экспериментальные данные [3–5].

Колебания адсорбции влияют не только на низкочастотный предел. Как показано в [2], возможно их существенное влияние и на частотную зависимость  $\Delta\epsilon(\omega)$ . Оно может проявиться по-разному. Покажем это для случая трехионного электролита, содержащего два сорта противоионов равной валентности (один из которых может быть примесным) и один сорт коионов. Обозначим парциальные поляризационные критерии для противоионов сортов 1 и 2 через  $R_1$  и  $R_2$ , а коэффициенты диффузии через  $D_1$  и  $D_2$ . Тогда можно выделить три случая, для которых характерны различные проявления колебаний адсорбции (таблица).

Полученное в [1] простое аналитическое выражение однозначно решило вопрос о характере влияния колебаний адсорбции на  $\Delta\epsilon(0)$ . В то же время характер влияния этих колебаний на частотную зависимость  $\Delta\epsilon(\omega)$  в значительной степени оставался неизученным. Этому вопросу была посвящена работа [2], где было исследовано влияние колебаний адсорбции на критическую частоту  $\omega_{cr}$ . Последняя определялась из условия

$$\Delta\epsilon(\omega_{cr}) = \frac{1}{2}\Delta\epsilon(0). \quad (1)$$

На основе численного решения соответствующих уравнений были построены кривые  $\Delta\epsilon(\omega)$

<sup>1</sup> Определение величин  $R_1$ ,  $R_2$  и  $R_T$  и формулы для их вычисления даны в [1, 2].



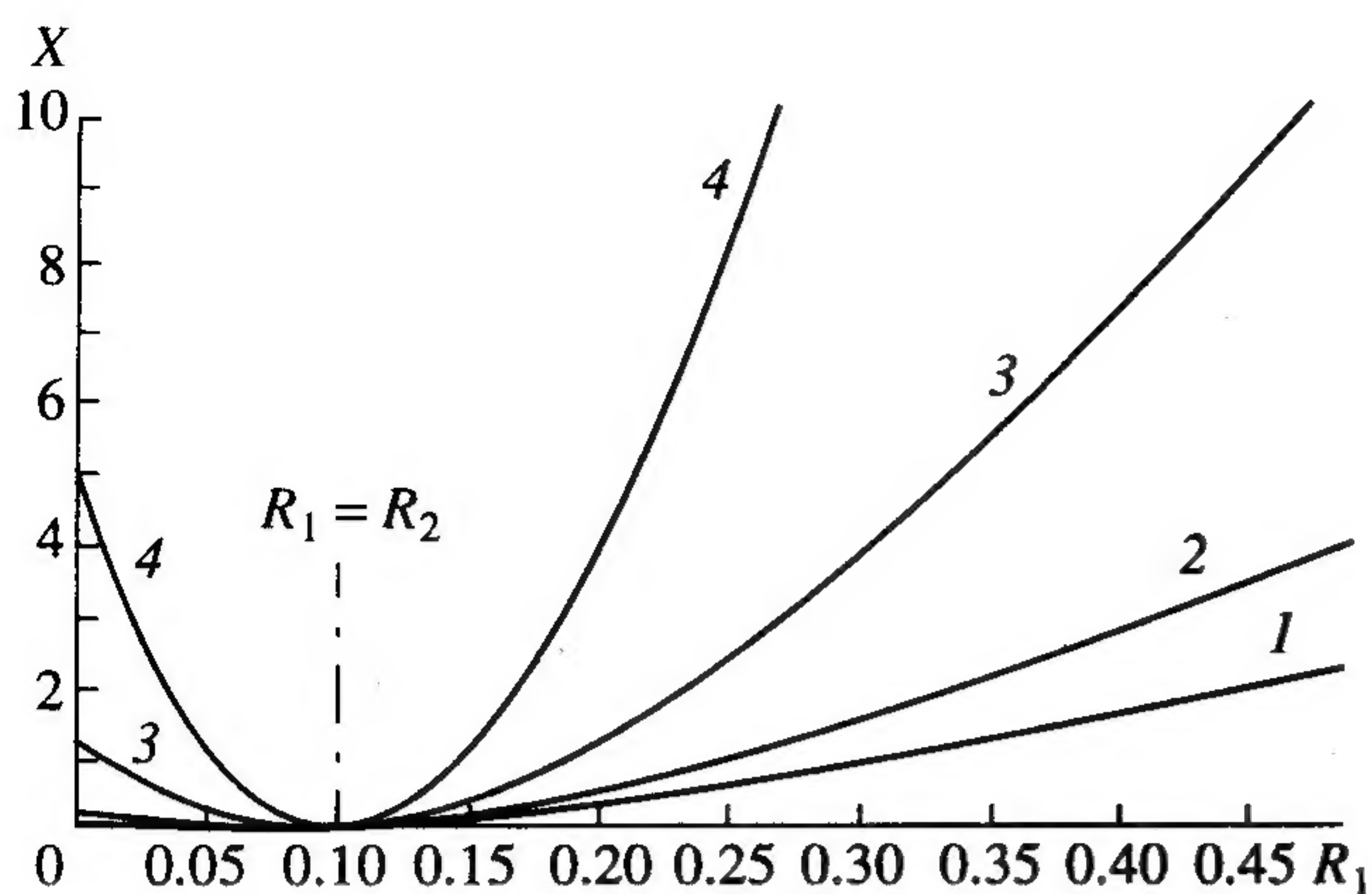


Рис. 1. Зависимость величины  $X$  от поляризационного критерия  $R_1$  для следующего набора параметров:  $R_2 = 0.1$ ;  $C_{01}/C_{02} = 0.1$ ; 1 –  $R_\Gamma = 0.5$ ; 2 –  $R_\Gamma = 2$ ; 3 –  $R_\Gamma = 8$ ; 4 –  $R_\Gamma = 32$ .

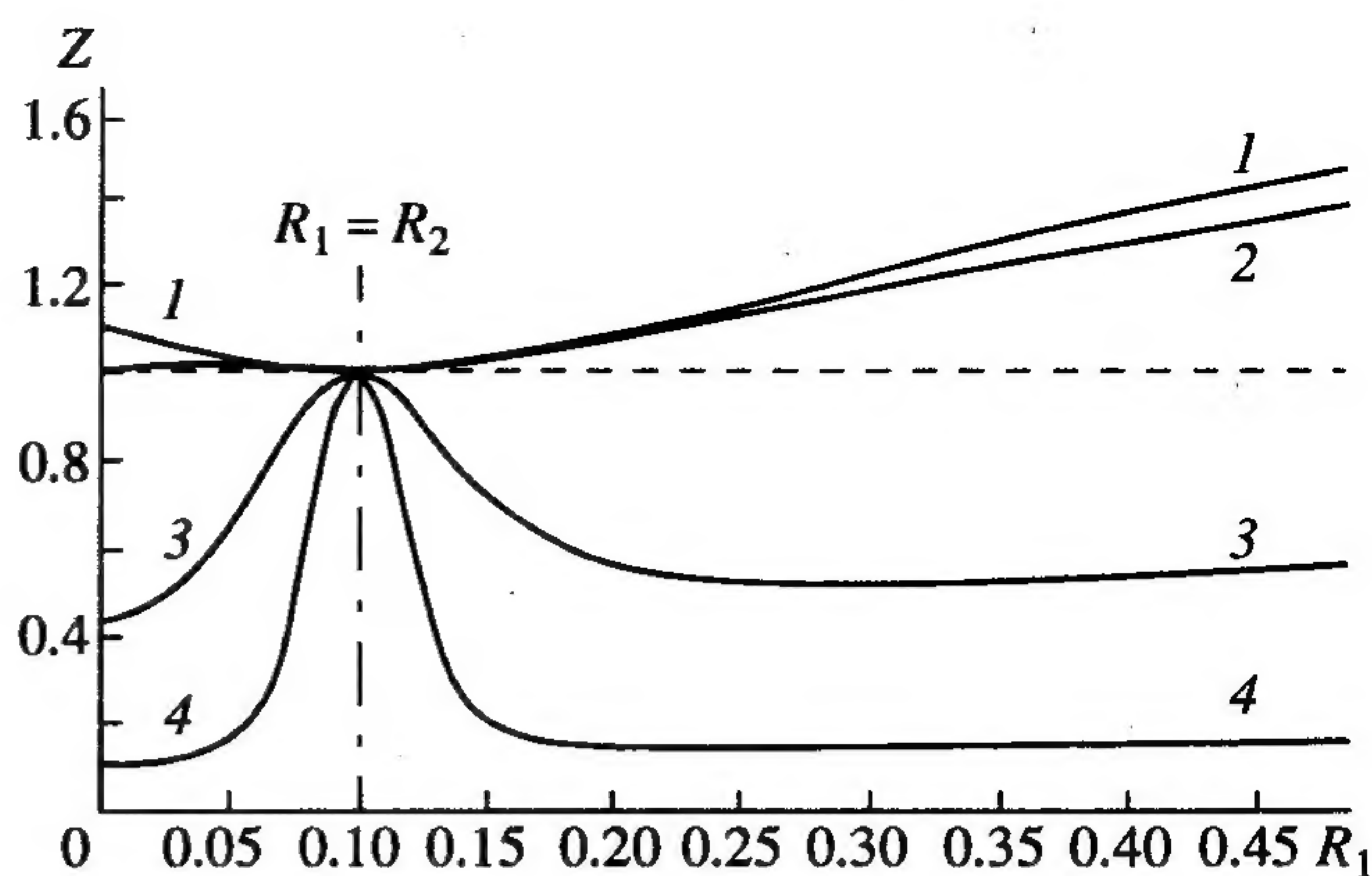


Рис. 2. Зависимость величины  $Z$  от поляризационного критерия  $R_1$  для того же набора параметров, что и на рис. 1;  $D_1/D = 1$ .

для ряда наборов параметров  $R_1$ ,  $R_2$  и  $R_\Gamma$ , где  $R_\Gamma$  – критерий, характеризующий роль колебаний адсорбции. Был сделан вывод, что для рассмотренного многообразия параметров возрастание роли колебаний адсорбции приводит к некоторому снижению критической частоты.

В данной статье мы продолжим изучение влияния колебаний адсорбции на частотную зависимость диэлектрической проницаемости, пользуясь методикой, системой уравнений и программой численных расчетов работы [2]. Поэтому вслед за [1, 2] мы ограничимся случаем, когда  $D_2$  равен коэффициенту диффузии коионов  $D$ , а все ионы одновалентны. Проведение расчетов в широком диапазоне возможных значений отношения  $D_1/D$  и параметров  $R_1$ ,  $R_2$  и  $R_\Gamma$  позволило нам сделать некоторые общие выводы о характере влияния колебаний адсорбции на критическую частоту, существенно дополняющие результаты и выводы статьи [2].

### ВЛИЯНИЕ КОЛЕБАНИЙ АДсорбции НА $\Delta\epsilon(0)$ КАК МЕРА ВОЗМОЖНОГО ВЛИЯНИЯ ИХ НА КРИТИЧЕСКУЮ ЧАСТОТУ

Прежде всего следует найти способ измерения и сопоставления влияния колебаний адсорбции на  $\Delta\epsilon(0)$  и на  $\omega_{cr}$ . Для этого мы ввели следующие величины

$$X = \frac{\Delta\epsilon(0)}{\Delta\epsilon(0)|_{C_{01}=0}} - 1, \quad (2)$$

$$Z = \frac{\omega_{cr}}{\omega_{cr}|_{C_{01}=0}}, \quad (3)$$

где  $C_{01}$  и  $C_{02}$  – парциальные равновесные концентрации противоионов сортов 1 и 2, соответствен-

но. Случаю  $C_{01} = 0$  (бинарный электролит) соответствуют пренебрежимо малые колебания адсорбции. Поэтому величина  $X$  есть нормированный вклад колебаний адсорбции<sup>2</sup> в низкочастотный предел диэлектрической проницаемости (мера влияния колебаний адсорбции на  $\Delta\epsilon(0)$ ). Величина  $Z$  является нормированной критической частотой.

Влияние колебаний адсорбции на  $\Delta\epsilon(0)$  изображено на рис. 1 и, как было показано в [1], не зависит от величины отношения  $D_1/D$  и обращается в ноль при  $R_1 = R_2$ .

При  $D_1 = D$  влияние колебаний адсорбции на  $\Delta\epsilon(0)$  и на  $\omega_{cr}$  происходит благодаря одному и тому же слагаемому в исходной системе уравнений, выписанной в [2], которое обращается в ноль при  $R_1 = R_2$ . Поэтому для  $R_1 = R_2$  пренебрежимо мало влияние колебаний адсорбции на  $\omega_{cr}$  (все кривые рис. 2 пересекаются в одной точке  $Z = 1$ ).

Таким образом, как и следовало ожидать, при  $D_1 = D$  величину  $X$  можно использовать не только как меру влияния колебаний адсорбции на  $\Delta\epsilon(0)$ , но и для предварительной оценки степени влияния колебаний адсорбции на  $\omega_{cr}$ : пренебрежимо малым  $X$  соответствует пренебрежимо малое отклонение  $Z$  от единицы и только при немалых  $X$  возможно заметное влияние колебаний адсорбции на критическую частоту.

Для  $D_1 \neq D$  мы ожидали увидеть принципиально иную картину влияния колебаний адсорбции на критическую частоту, так как в этом случае в исходную систему уравнений входит дополнительное слагаемое, которое не мало на частотах  $\omega > D/a^2$ , где  $a$  – радиус частицы. Однако даже для

<sup>2</sup> Строго говоря, на введенную таким образом величину  $X$  влияет также тангенциальный перенос примесных противоионов сорта 1 по двойному слою, но этот вклад обычно мал по сравнению с вкладом от колебаний адсорбции.



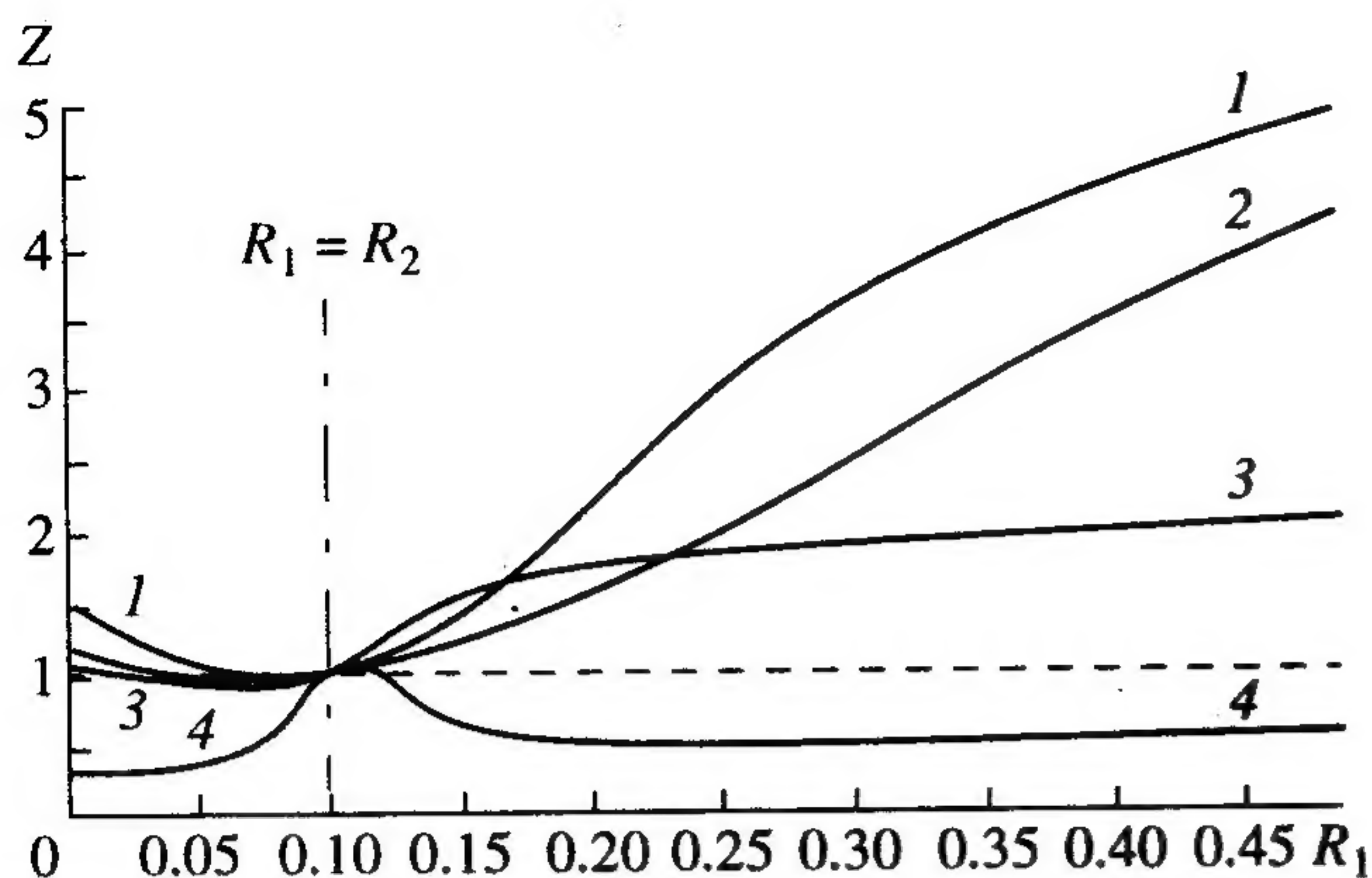


Рис. 3. Зависимость величины  $Z$  от поляризационного критерия  $R_1$  для того же набора параметров, что и на рис. 1;  $D_1/D = 5$ .

очень сильно отличающихся друг от друга значений  $D_1$  и  $D$  нам не удалось найти ни одного набора параметров, при котором  $\omega_{cr}|_{R_1=R_2}$  заметно зависела бы от нормированной амплитуды колебаний адсорбции  $R_\Gamma$ . Рис. 3 и рис. 4 демонстрируют типичную ситуацию: все кривые  $Z(R_1)$  пересекаются в точке  $R_1 = R_2$ , которой соответствует  $X = 0$ . Небольшое смещение точки пересечения в область более высоких частот ( $Z > 1$  при  $R_1 = R_2$ , рис. 3) при  $D_1 > D$  и в область более низких частот ( $Z < 1$  при  $R_1 = R_2$ , рис. 4) при  $D_1 < D$  связано с появлением в растворе некоторого количества более подвижных или менее подвижных ионов и не заслуживает отдельного рассмотрения.

Эти результаты свидетельствуют о неожиданно тесной взаимосвязи между влиянием колебаний адсорбции на низкочастотный предел диэлектрической проницаемости и их влиянием на  $\omega_{cr}$ . Эта взаимосвязь проявляется в том, что при пренебрежимо малом влиянии колебаний на  $\Delta\epsilon(0)$  (математически это выражается условием  $|X| \ll 1$ ) пренебрежимо мало и влияние колебаний адсорбции на критическую частоту. Такая ситуация имеет место даже при  $D_1 > D$ , когда соотношение коэффициентов диффузии благоприятствует изменению критической частоты. Поэтому в области малых  $X$  (эта величина легко рассчитывается по формуле, приведенной в [1]) критическую частоту, а следовательно, и всю частотную зависимость для области частот ниже критической можно искать, пренебрегая колебаниями адсорбции (то есть положив  $R_\Gamma = 0$ ).

### ЗАВИСИМОСТЬ КРИТИЧЕСКОЙ ЧАСТОТЫ ОТ АМПЛИТУДЫ КОЛЕБАНИЙ АДсорбЦИИ

На основании анализа ограниченного многообразия исходных параметров в [2] мы сделали

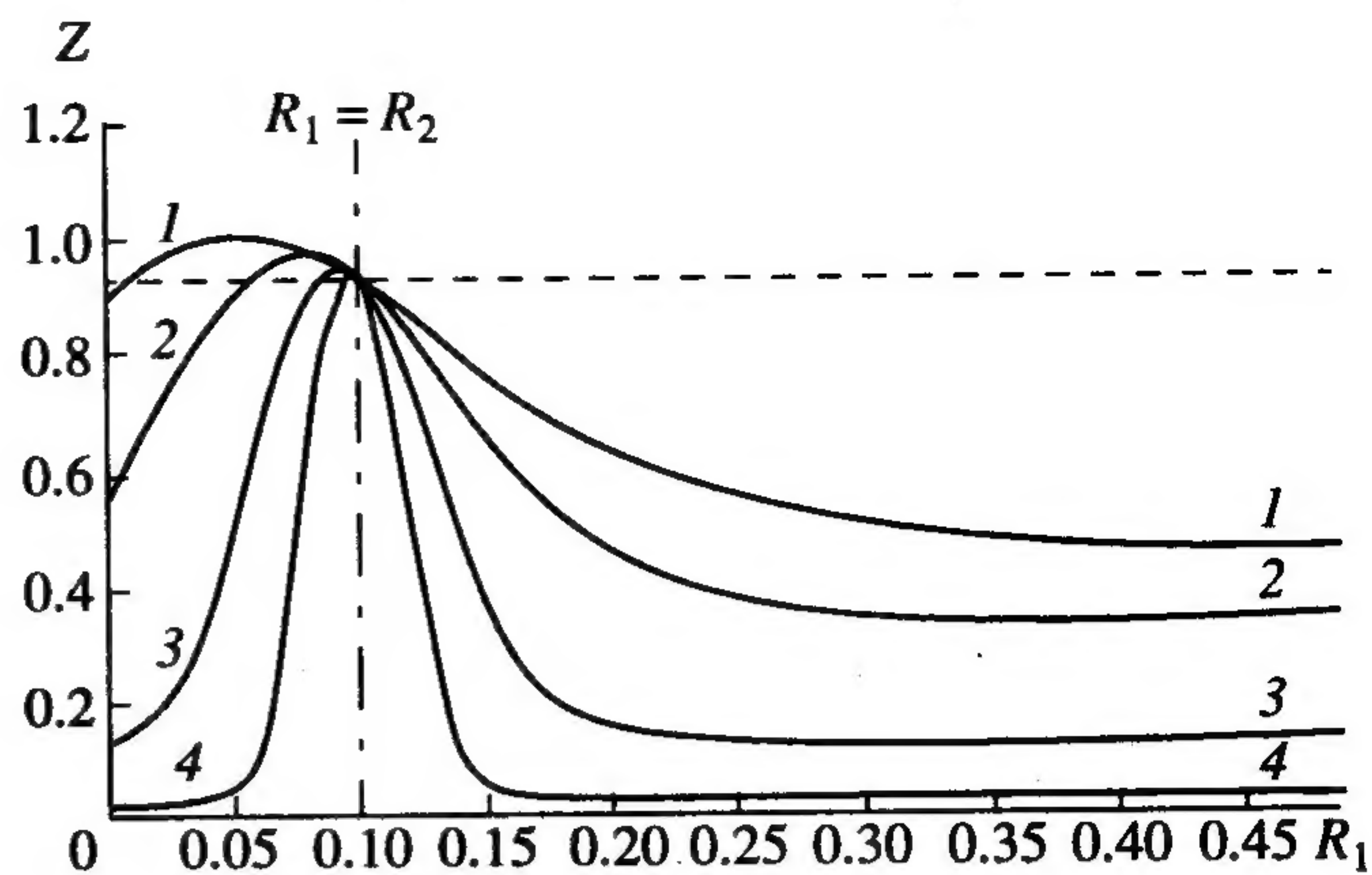


Рис. 4. Зависимость величины  $Z$  от поляризационного критерия  $R_1$  для того же набора параметров, что и на рис. 1;  $D_1/D = 0.2$ .

вывод о том, что при  $D_1 = D$  усиление колебаний адсорбции (точнее, увеличение  $R_\Gamma$  при фиксированных  $R_1$  и  $R_2$ ) приводит к монотонному снижению критической частоты. В общем случае усиления колебаний адсорбции можно добиться, увеличивая параметр  $R_\Gamma$  при фиксированных  $R_1$  и  $R_2$ , или увеличивая абсолютную величину разности  $|R_1 - R_2|$  при фиксированном  $R_\Gamma$  [1].

На первый взгляд, рис. 2 подтверждает сделанный в [2] вывод: по мере роста параметра  $R_\Gamma$  (то есть при переходе от кривой 1 к кривым 2, 3, 4) критическая частота снижается. Однако мы обратили внимание на то, что для кривых 1 и 2 этого рисунка наблюдается рост критической частоты по мере роста разности  $|R_1 - R_2|$ . Это свидетельствует о том, что даже при разных коэффициентах диффузии усиление колебаний адсорбции все же способно увеличить (а не только уменьшить) критическую частоту. Такой результат побудил нас вновь, и притом более тщательно, исследовать зависимость критической частоты от параметра  $R_\Gamma$ .

Оказалось, что монотонное снижение критической частоты по мере роста  $R_\Gamma$  характерно лишь для области достаточно высоких  $R_\Gamma$  (рис. 5). При малых и умеренных значениях этого параметра наблюдается противоположная картина — увеличение частоты по мере роста  $R_\Gamma$ . Поэтому кривые зависимости  $\omega_{cr}(R_\Gamma)$  обычно имеют максимум (рис. 5). Единственное исключение — случай  $R_1 = R_2$ , когда колебания адсорбции пренебрежимо малы (кривая 2).

При неравных коэффициентах диффузии и  $R_1 = R_2$  (кривая 2 на рис. 6 и рис. 7) параметр  $R_\Gamma$  также практически не влияет на критическую частоту, что лишний раз подтверждает сделанный ранее вывод о тесной связи между влиянием колебаний адсорбции на диэлектрическую проницаемость суспензии и их влиянием на  $\omega_{cr}$ . Повышение  $D_1$  приводит при  $R_1 = R_2$  к повышению



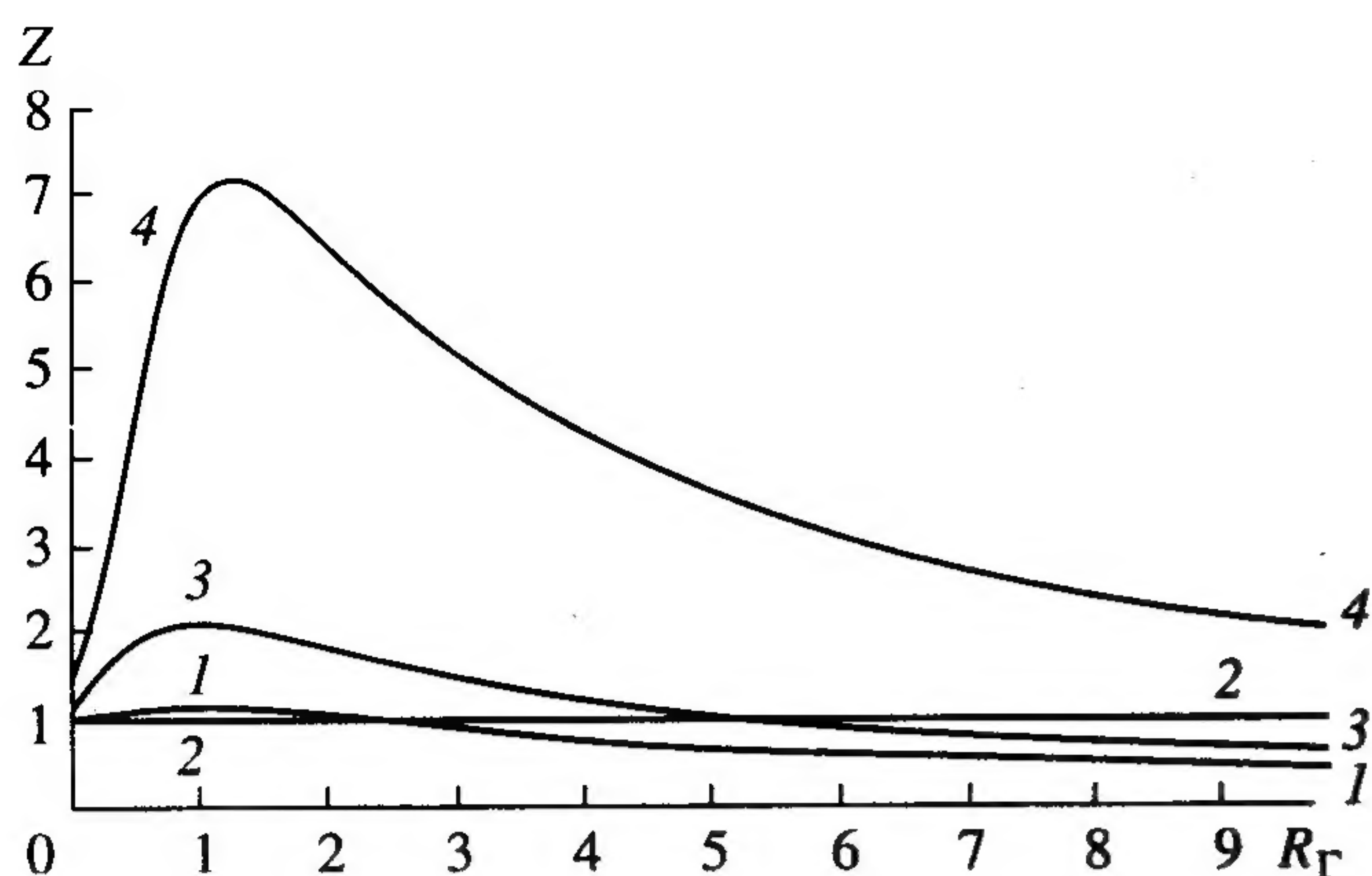


Рис. 5. Зависимость величины  $Z$  от критерия колебаний адсорбции  $R_{\Gamma}$  для следующего набора параметров:  $D_1/D = 1$ ;  $R_2 = 0.1$ ;  $C_{01}/C_{02} = 0.1$ ; 1 —  $R_1 = 0.01$ ; 2 —  $R_1 = 0.1$ ; 3 —  $R_1 = 1$ ; 4 —  $R_1 = 10$ .

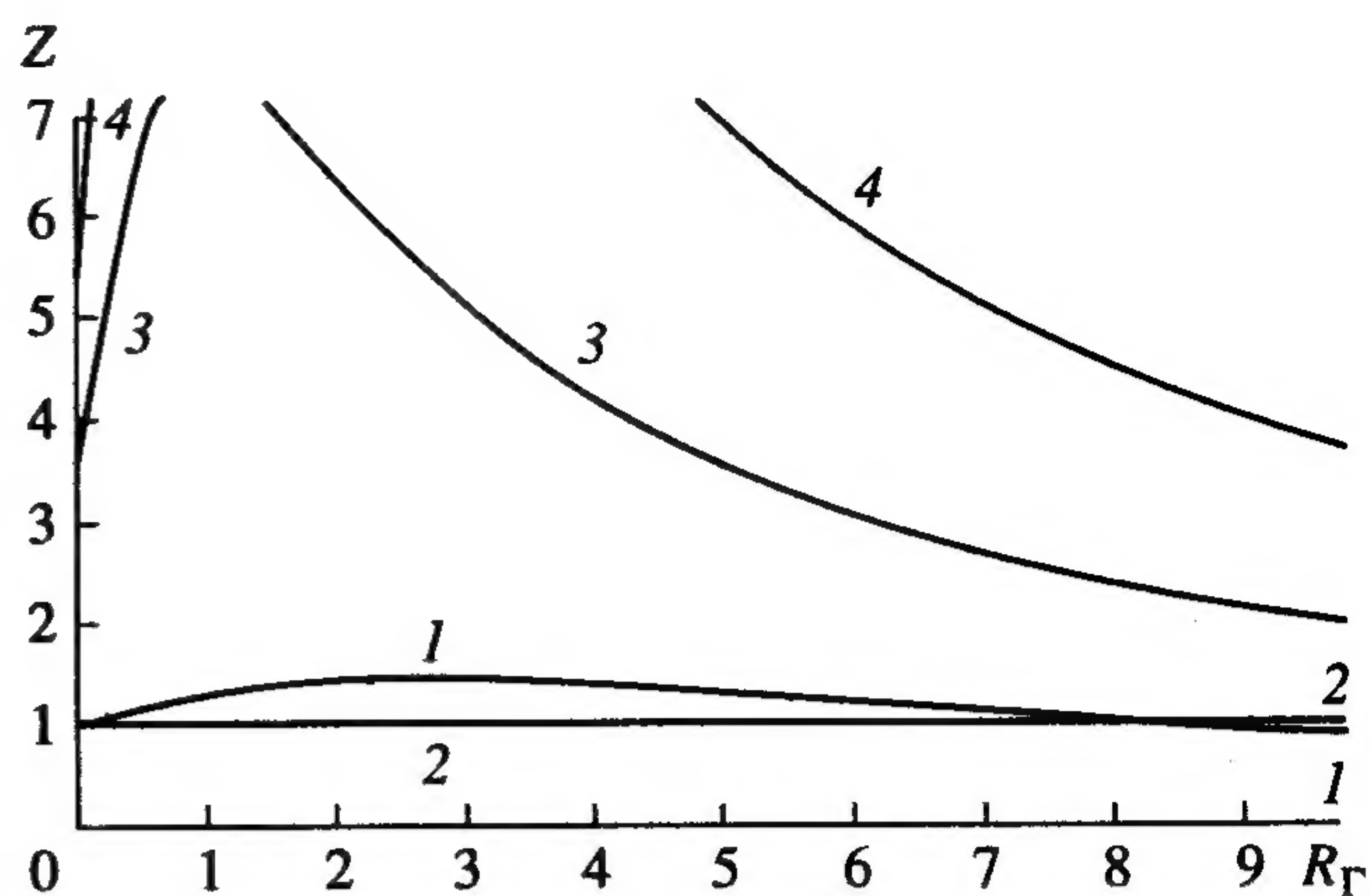


Рис. 6. Зависимость величины  $Z$  от критерия колебаний адсорбции  $R_{\Gamma}$  для того же набора параметров, что и на рис. 5;  $D_1/D = 5$ .

критической частоты по сравнению со случаем полного отсутствия противоионов сорта 1 (кривой 2 рис. 6 соответствует  $Z > 1$ ); снижение  $D_1$  приводит к снижению частоты по сравнению с тем же предельным случаем (кривая 2 рис. 7 соответствует  $Z < 1$ ). Прочие кривые рис. 6 ( $D_1 > D$ ) также проходят выше аналогичных кривых рис. 5 ( $D_1 = D$ ), а кривые рис. 7 ( $D_1 < D$ ) — ниже последних. Но даже для существенно менее подвижных противоионов сорта 1 возможно увеличение критической частоты по сравнению с таковой для бинарного электролита (кривая 4 на рис. 7 в области умеренных  $R_{\Gamma}$ ), а для более подвижных противоионов сорта 1 возможно снижение критической частоты по сравнению с таковой для бинарного электролита (кривая 1 на рис. 6 в области высоких  $R_{\Gamma}$ ).

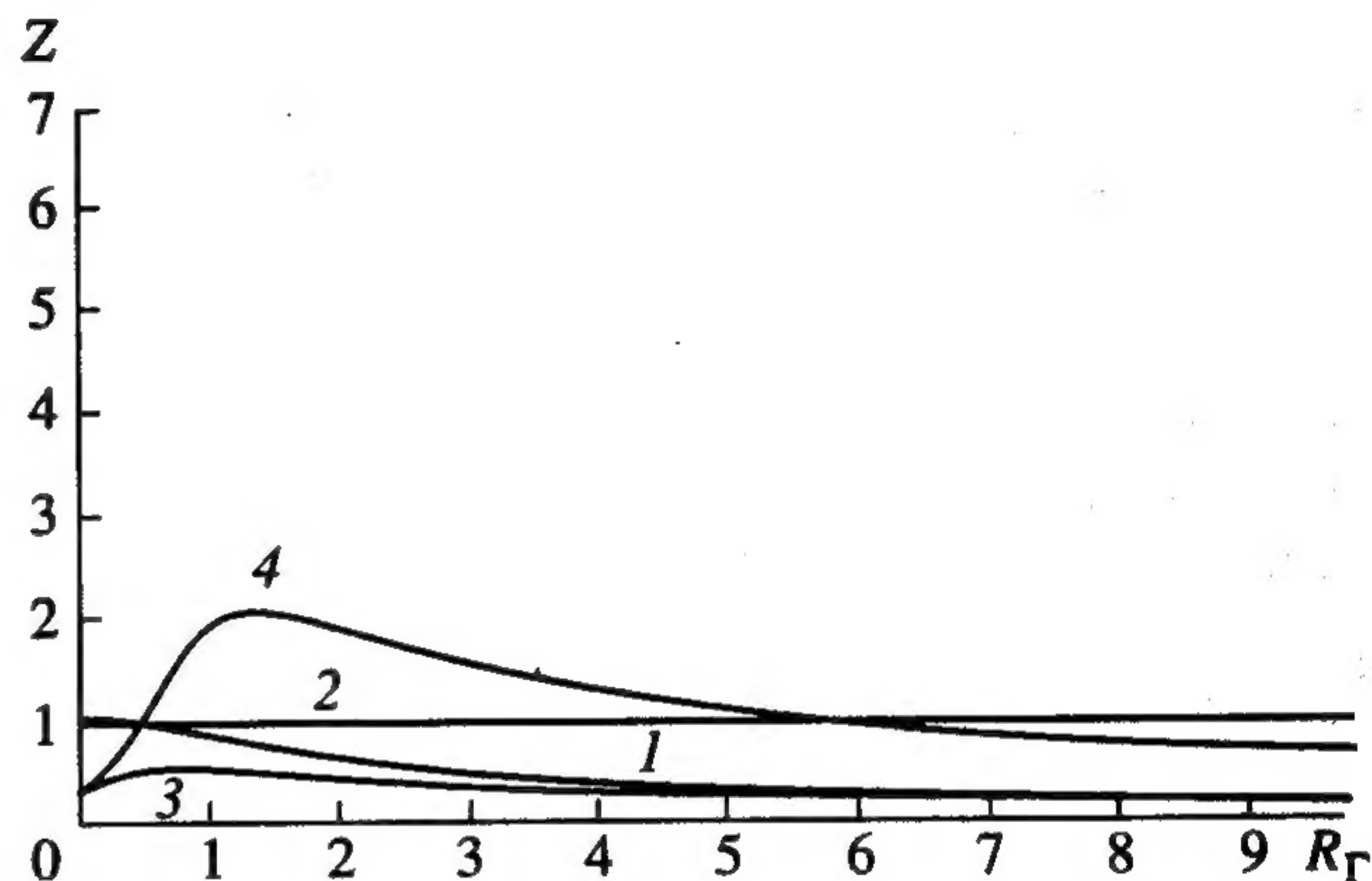


Рис. 7. Зависимость величины  $Z$  от критерия колебаний адсорбции  $R_{\Gamma}$  для того же набора параметров, что и на рис. 5;  $D_1/D = 0.2$ .

### ЗАВИСИМОСТЬ КРИТИЧЕСКОЙ ЧАСТОТЫ ОТ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ ПРОТИВОИОНОВ

В трехионном электролите концентрационная поляризация определяется двумя различными эффективными коэффициентами диффузии, один из которых может быть (при не слишком высокой величине отношения  $C_{01}/C_{02}$ ) сравним с  $D_1$  и сильно отличаться от  $D_2 = D$ . Это скажется на критической частоте. Соответственно эффект удобно рассматривать, изучив зависимость критической частоты от отношения  $D_1/D$ .

На рис. 5–7 были изображены случаи резко различающихся поляризационных параметров  $R_1$  и  $R_2$ , которые наиболее ярко демонстрируют соответствующие особенности поведения критической частоты. Однако как случай  $R_1 \ll R_2$ , так и случай  $R_1 \gg R_2$  следует считать сравнительно редкими, поскольку такое соотношение критериев возможно лишь при очень сильном тангенциаль-

ном переносе по слою Штерна противоионов, причем только для одного из сортов.

Для иллюстрации влияния коэффициента диффузии  $D_1$  мы выбрали менее экзотический случай  $1/2 < R_1/R_2 < 2$ . Это сравнительно небольшое различие поляризационных критериев, так как при неодинаковых коэффициентах диффузии даже электроосмотический перенос противоионов по диффузной обкладке ДЭС способен обеспечить такое отличие  $R_1$  от  $R_2$ .

Чтобы на общем фоне совместного влияния поверхностного потока противоионов сорта 1 и колебаний адсорбции выделить влияние именно колебаний, мы сперва “выключили” их, положив  $R_{\Gamma} = 0$  (рис. 8). В таком случае при  $R_1 = R_2$  рост отношения коэффициентов диффузии ведет к росту критической частоты за счет все более высокой подвижности части противоионов (кривая 2 на рис. 8), но сам этот эффект невелик. Для случая  $R_1 < R_2$  эффект замечен еще меньше (кривая 1 на



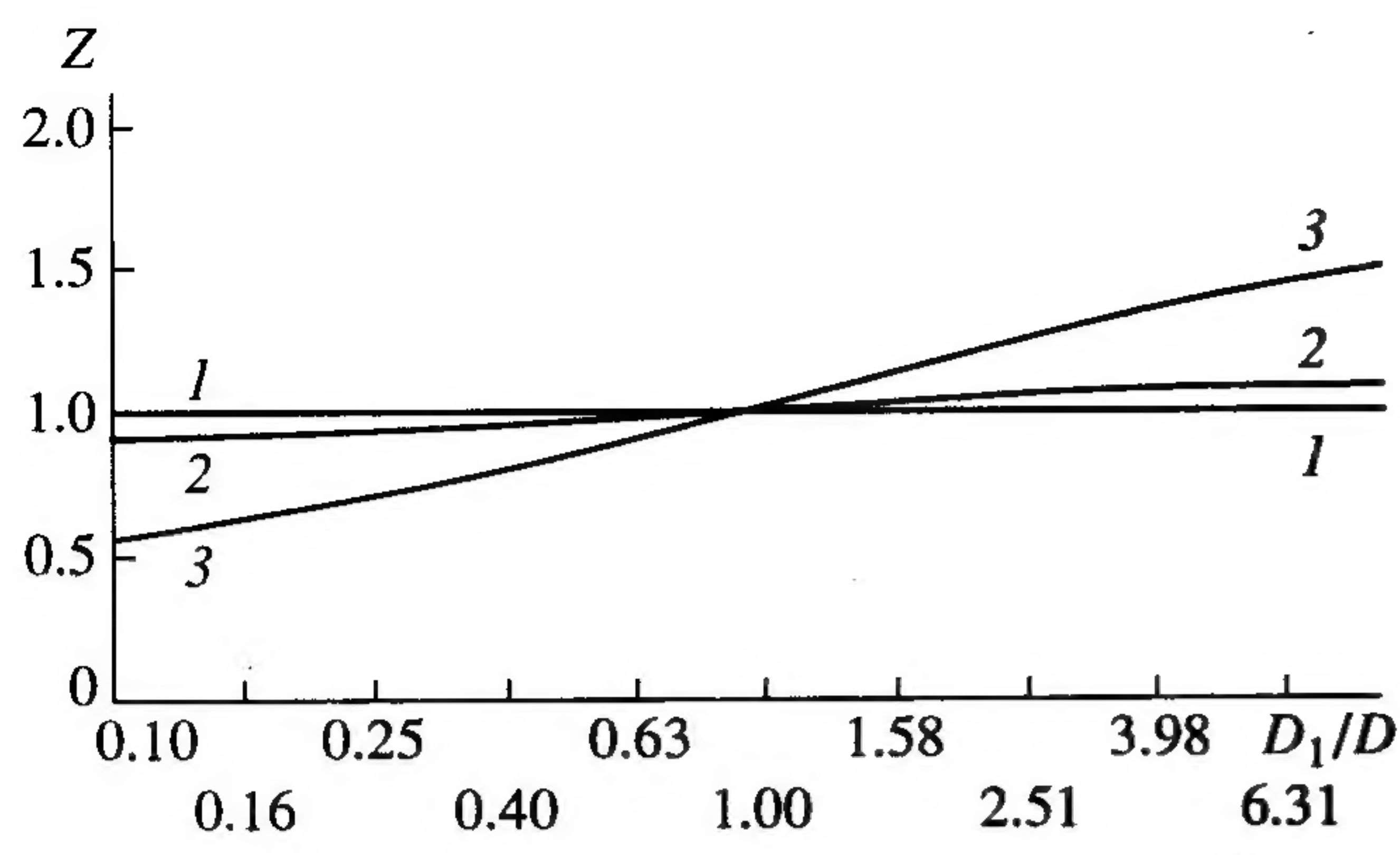


Рис. 8. Зависимость величины  $Z$  от отношения коэффициентов диффузии  $D_1/D$ .  $R_2 = 0.1$ ;  $R_\Gamma = 0$ ;  $C_{01}/C_{02} = 0.1$ ; 1 –  $R_1 = 0.05$ ; 2 –  $R_1 = 0.1$ ; 3 –  $R_1 = 0.2$ .

рис. 8), так как снижается перенос противоионами сорта 1 заряда по двойному слою, а следовательно, уменьшается влияние этих ионов на критическую частоту. Естественно, что при  $R_1 > R_2$  роль противоионов сорта 1 возрастает и влияние  $D_1$  на критическую частоту увеличивается (кривая 3 на рис. 8).

Совместное влияние поверхностного потока ионов сорта 1 и колебаний адсорбции при умеренном значении  $R_\Gamma$  прослежено на рис. 9. Как уже было показано ранее, для случая  $R_1 = R_2$  как низкочастотный предел проницаемости, так и критическая частота не зависят от  $R_\Gamma$ . Поэтому кривые 2 на рис. 8 и рис. 9 практически совпадают. Кривая 1 ( $R_1 < R_2$ ) рис. 9 отличается от аналогичной кривой рис. 8, что свидетельствует о некотором влиянии колебаний адсорбции. Однако изменение критической частоты с ростом коэффициента диффузии  $D_1$  по-прежнему невелико. И только для случая  $R_1 > R_2$  (кривая 3 на рис. 9) колебания адсорбции существенным образом усиливают зависимость

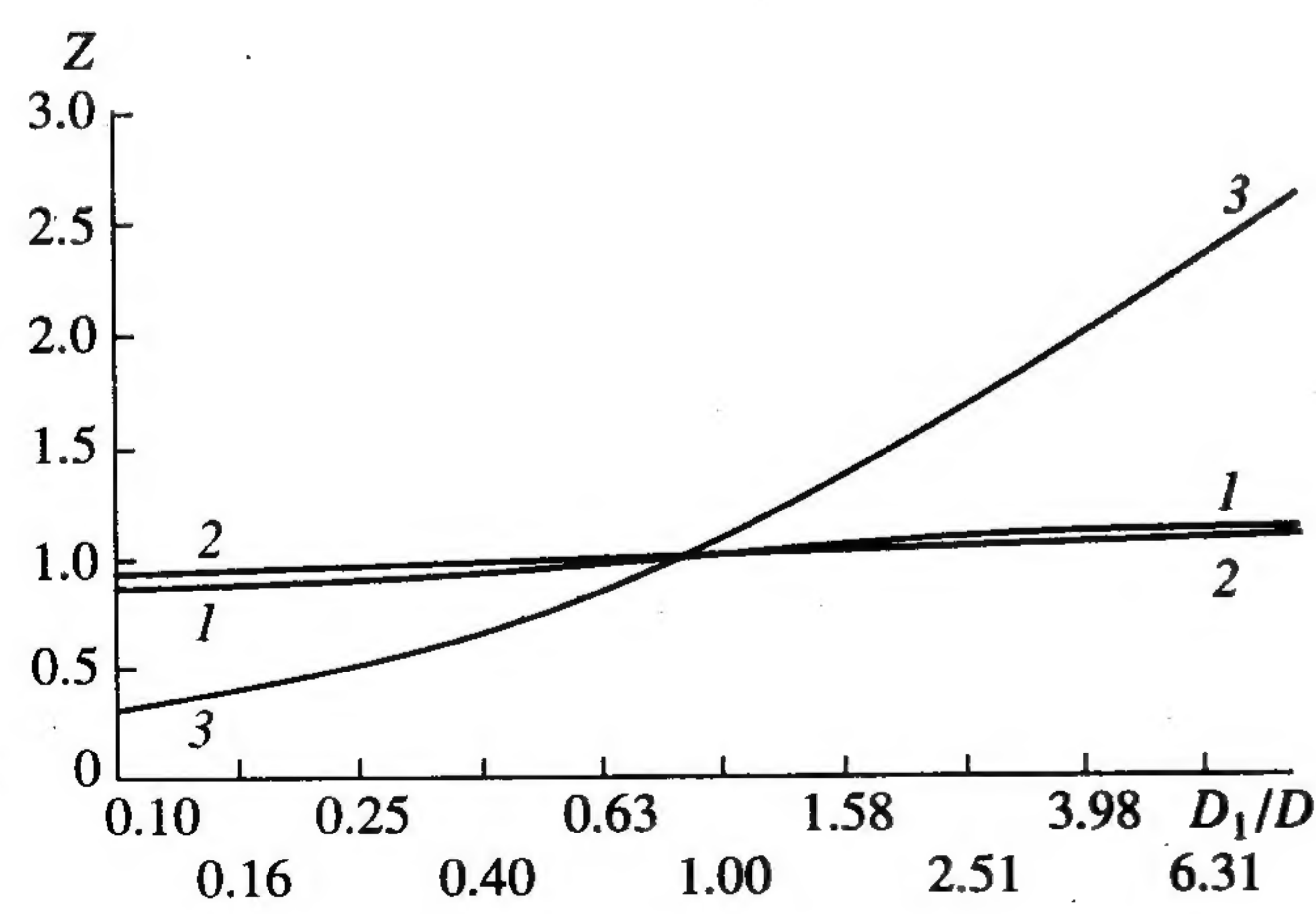


Рис. 9. Зависимость величины  $Z$  от отношения коэффициентов диффузии  $D_1/D$  для того же набора параметров, что и на рис. 8;  $R_\Gamma = 2$ .

критической частоты от коэффициента диффузии  $D_1$  как для случая  $D_1 < D$ , так и для  $D_1 > D$ .

При высоком значении параметра  $R_\Gamma$  ( $R_\Gamma = 25$ , рис. 10) картина меняется. Для близких значений поляризационных критериев (кривая 2) критическая частота по-прежнему практически не зависит от отношения коэффициентов диффузии, но при  $R_1 \neq R_2$  частота существенно снижается для любых значений  $D_1$ .

### ВЫВОДЫ

Приведенные выше результаты численных расчетов (рис. 1–10) и полученные на их основе выводы свидетельствуют о том, что не только низкочастотный предел  $\Delta\epsilon(0)$ , но и характерная частота диэлектрической дисперсии (в качестве последней мы выбрали  $\omega_{cr}$ ) в небинарном электролите зависят от колебаний адсорбции противоионов.

При немалом влиянии колебаний адсорбции на  $\Delta\epsilon(0)$  можно ожидать и заметного их влияния на  $\omega_{cr}$ .

В то же время немалое влияние колебаний адсорбции на  $\Delta\epsilon(0)$  (немалые  $X$ ) не всегда сопровождается значительным изменением критической частоты. Такую ситуацию демонстрирует, например, кривая 3 рис. 5 в области  $R_\Gamma \approx 5$ .

В зависимости от количественных характеристик двойного слоя частицы возможно как увеличение, так и снижение  $\omega_{cr}$  в небинарном электролите по сравнению с  $\omega_{cr}$  в электролите бинарном. Роль подвижности примесных противоионов (роль  $D_1$ ) при этом велика, но отнюдь не является определяющей. Против интуитивного ожидания, что добавление более подвижных ионов ( $D_1 > D$ ,  $C_{01} \neq 0$ ) должно увеличить  $\omega_{cr}$  (по сравнению со случаем бинарного электролита,  $C_{01} = 0$ ), влияние колебаний адсорбции способно понизить  $\omega_{cr}$  (рис. 10).

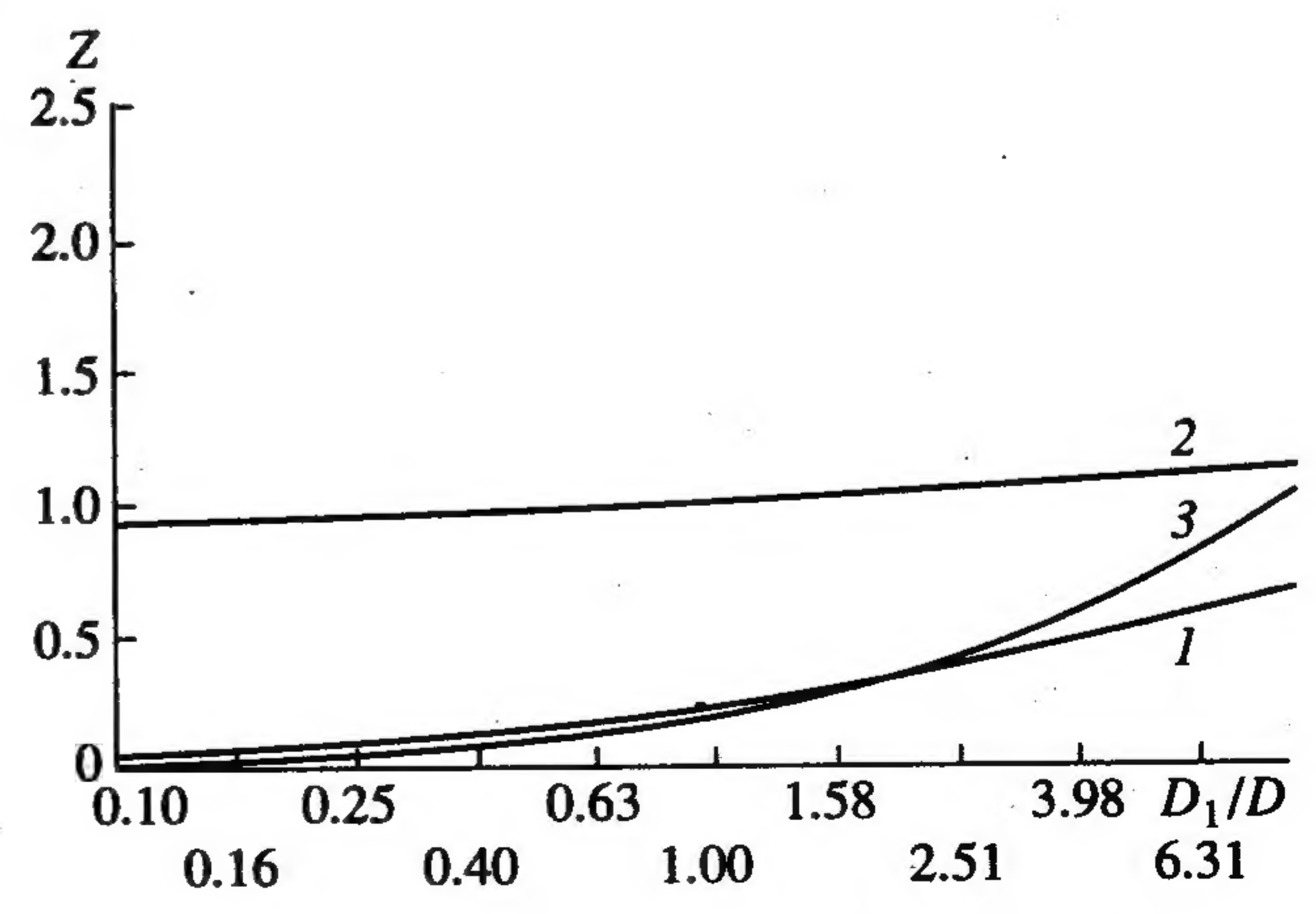


Рис. 10. Зависимость величины  $Z$  от отношения коэффициентов диффузии  $D_1/D$  для того же набора параметров, что и на рис. 8;  $R_\Gamma = 25$ .



Тем не менее, в большинстве случаев для  $D_1 > D$  наблюдается либо увеличение  $\omega_{cr}$  по сравнению с бинарным электролитом (правая часть кривой 3 на рис. 9), либо  $\omega_{cr}$  изменяется незначительно. Поэтому для водных растворов, содержащих высокоподвижные примесные ионы  $H^+$  и  $OH^-$ , наиболее вероятно либо превышение экспериментально определяемой характерной частоты над ожидаемой для бинарного электролита, либо слабое влияние колебаний адсорбции на  $\omega_{cr}$ .

Авторы выражают благодарность Международной ассоциации содействия сотрудничеству с учеными бывшего Советского Союза (грант INTAS 93-5372) и Международному научному фонду

(грант UAF200) за финансовую поддержку при выполнении данного исследования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Разилов И.А., Жарких Н.И., Духин С.С. // Коллоид. журн. 1995. Т. 57. № 5. С. 718.
2. Жарких Н.И., Разилов И.А., Духин С.С. // Коллоид. журн. (в печати).
3. Sasaki S., Ishikawa A., Hanai T. // Biophys. Chem. 1981. V. 14. № 1. P. 45.
4. Lim K.-H., Franses E.I. // J. Colloid Interface Sci. 1986. V. 110. № 1. P. 201.
5. Springer M.M., Korteweg A., Lyklema J. // J. Electroanal. Chem. 1983. V. 153. P. 55.